Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäure-Assimilation

und ihre Grundlagen

Von

H. Schroeder

a. o. Professor der Botanik Kiel

Jena
Verlag von Gustav Fischer
1917

Vorwort.

Vorliegende Studie war in bescheidenerem Umfange geplant, hat aber während des Ausarbeitens größere Dimensionen angenommen. Ich habe nicht geglaubt sie durch nachträgliche Kürzungen auf das ursprünglich beabsichtigte Maß zurückführen zu sollen, da ich nicht nur den nicht unmittelbar interessierten Forschern Gelegenheit zur Orientierung bieten will, sondern außerdem denjenigen, die dieses der Grenzzone zweier Wissenschaften angehörige Gebiet bebauen oder doch bei ihren Arbeiten berühren, die Literaturbeschaffung und Übersicht erleichtern will.

Dementsprechend habe ich mich bemüht das Tatsachenmaterial zu sammeln und zu beleuchten, wobei es mir weniger auf die Einzelkritik der einschlägigen Hypothesen ankam, als darauf, festzustellen, was als sicher erkannt und was nur als Wahrscheinlichkeit in ihren verschiedenen Abstufungen zu gelten hat. Danach wird es verständlich, wenn Vieles von dem Gesagten, bereits von anderer Seite ausgesprochen wurde. Eine neue Hypothese soll nicht entwickelt werden. Denn wenn ich schon keine der vorliegenden für erwiesen halte, so könnte ich im besten Falle deren Zahl um eine vermehren, die das Schicksal der übrigen zu teilen bestimmt wäre. Hingegen habe ich versucht, die Stellen zu bezeichnen, die experimentellen Arbeiten Angriffspunkte bieten können.

Im historischen Teil habe ich mich bestrebt objektiv zu sein. Bei der Beurteilung bitte ich nicht zu vergessen, daß das gründliche Stu-

dium einer Abhandlung zuweilen zur Erkenntnis führt, daß dieselbe nicht das beweist, was verzeihlicher Enthusiasmus proklamiert.

Mit der Niederschrift begann ich Sommer 1914, und führte dieselbe nach fast zweijährigem Fernsein von wissenschaftlicher Betätigung in diesem Winter zu Ende. Dies und die Zeitumstände sind für die Behandlung der neuesten Literatur zu beachten.

Kiel, Dezember 1916.

Schroeder.

Inhalt.

Literatur.

Zitate sind jeweils ohne Rücksicht auf Wiederholungen am Fuße der Seiten gegeben. Die heute beliebte Zusammenstellung am Schlusse scheint mir unzweckmäßig. Ein Autorenregister gestattet leichtes Auffinden jeden Zitates. Entsprechend meinen im Vorwort entwickelten Absichten ist die Literatur ausführlich mitgeteilt.

Abkürzungen.

I. Bücher und Einzelabhandlungen.

ARMSTRONG: Zuckerarten = Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside. Deutsch von UNNA (1913).

CZAPEK: Biochemie = Biochemie der Pflanzen. Band I. Zweite Auflage (1913). Band II. Erste Auflage (1905).

EULER: Pflanzenchemie = Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie I (1908), II/III (1909).

FISCHER: Untersuchungen = Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente.

JOST: Physiologie = Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. Zweite Auflage (1908).

LIPPMANN: Zuckerarten = Die Chemie der Zuckerarten. Dritte Auflage (1904).

MEYER-JACOBSON: Lehrbuch = Lehrbuch der organischen Chemie. Band I. Zweite Auflage (1907). Band II. Erste Auflage (1902 u. 1903).

PFEFFER: Physiologie = Pflanzenphysiologie. Band I. Zweite Auflage (1897).

TOLLENS: Kohlenhydrate = Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Dritte Auflage (1914).

WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll = Untersuchungen über Chlorophyll. (1913).

Wo aus historischen Gründen andere, ältere Auflagen angeführt wurden, ist dies jeweils vermerkt.

II. Zeitschriften.

Am. Chem. J. = American Chemical Journal.
Am. Chem. Soc. Journ. = Journal of the American Chemical Society.
Annal. d. sciences nat. Bot. = Annales des sciences naturelles: Botanique.
Ann. of Bot. = Annals of Botany.
Beihefte bot. C. B. = Beihefte zum botanischen Centralblatt.
Biochem. C. B. = Biochemisches Centralblatt.
Biochem. Z. = Biochemische Zeitschrift.
Bot. Ber. = Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
Bot. C. B. = Botanisches Centralblatt.
Bot. Jahresber. = Just's botanischer Jahresbericht.
Bot. Z. = Botanische Zeitung.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société chimique de France.
Centralblatt Bakteriologie = Centralblatt für Bakteriologie usw. II. Abteilung.
Chem. Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Chem. C. B. = Chemisches Centralblatt.
Chem. Jahresber. = Chemischer Jahresbericht.
Chem. News = Chemical News.
Chem. Z. = Chemikerzeitung.
C. R. = Comptes rendus des séances de l'Académie d. sciences (Paris).
Gaz. chim. it. = Gazetta chimica italiana.
Göttinger Untersuchungen = Untersuchungen a. d. botan. Laboratorium der Universität Göttingen (REINKE).
J. f. wiss. Bot. = Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
Journ. Chem. Soc. = Journal of the chemical Society (London).
J. prakt. Chem. = Journal für praktische Chemie.
Landwirt. J. = Landwirtschaftliche Jahrbücher.
Liebig's Annalen = Annalen der Chemie und Pharmacie bzw. Liebig's Annalen der Chemie.
M. f. Chem. = Monatshefte für Chemie.
Pflüger's Archiv = Archiv für die gesamte Physiologie usw.
Proc. Royal Soc. = Proceedings of the Royal Society (London).
Tübinger Untersuchungen = Untersuchungen aus dem botanischen Institut zu Tübingen (PFEFFER).
Würzburger Arbeiten = Arbeiten aus dem botanischen Institut zu Würzburg (SACHS).
Z. angew. Chem. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. Biologie = Zeitschrift für Biologie.
Z. f. Bot. = Zeitschr. für Botanik.
Z. physikal. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiolog. Chem. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. f. wiss. Mikroskopie = Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.

Diese Abkürzungen dürften somit nahezu sämtlich ohne Erklärung verständlich sein, für die sonst benutzten — wie z. B. Öst. bot. Zeitschrift — halte ich das gleiche für gewiß und habe dieselben daher vorstehend nicht aufgeführt.

Auf Titel folgt Bandzahl, dieser, in Klammern, Jahr des Erscheinens, danach Seitenzahl.

Kapitel I.

Die Hypothesen.

§ 1.

Nachdem durch die Bemühungen von PRIESTLEY, INGENHOUCZ [1]), SENEBIER, DE SAUSSURE, DUTROCHET [2]), LIEBIG, BOUSSINGAULT, SACHS u. A. die photoenergetische [3]) Kohlensäureassimilation der grünen Pflanze sichergestellt und ein Kohlenhydrat, Stärke, als erstes sichtbares Produkt derselben erkannt war, wurde dieser physiologisch wie ökologisch gleich bedeutungsvolle Vorgang in einer großen Reihe von experimentellen wie theoretischen Arbeiten weiter analysiert. Von den zahlreichen gelösten und ungelösten bzw. kontroversen Fragen, die sich um denselben gruppieren, soll im Folgenden nur eine betrachtet werden, nämlich die nach dem Übergang des Kohlendioxyds in Kohlenhydrat und auch diese nur in Ansehung ihres Chemismus unter tunlichster Ausschaltung selbst der energetischen Seite [4]).

Der Sprung von Kohlendioxyd zu Kohlenhydraten, als deren Repräsentant vorbehaltlich späterer Prüfung Glucose angenommen werden

---

[1]) Über den Anteil der oben genannten älteren Forscher an der Entdeckung der Kohlensäureassimilation vgl. WIESNER: JAN INGENHOUCZ (Wien 1905). Eine etwas abweichende Darstellung bei CZAPEK: Biochemie, I. S. 8. Siehe auch SACHS: Geschichte der Botanik (1875) 530 und 566 u. A.

[2]) Vgl. PFEFFER: Physiologie. I. 290.

[3]) Ich ziehe den Ausdruck „photoenergetisch" dem heute üblichen „photosynthetisch" vor. Denn sicher wissen wir nur, daß das Licht als Energiequelle bei der Reduktion wirkt, ob es darüber hinaus bei der Synthese eine Rolle spielt erscheint ungewiß. (Siehe S. 49—51). Übrigens dürfte zumeist die Bezeichnung Kohlensäureassimilation (WIESNER 1881) genügen, und nur zur Unterscheidung von der chemoenergetischen gewisser Bakterien, wäre ein Zusatz erforderlich. (Vgl. REINKE: Einführung in die theoretische Biologie. II. Aufl. S. 334.)

[4]) Ich betone „tunlichst". Vollständig wird sich diese etwas gewaltsame Scheidung, zumal bei einem endothermen Vorgang, nicht durchführen lassen.

soll, ist chemisch betrachtet ein beträchtlicher, verlangt er doch einmal eine mit Energieaufwand verknüpfte Reduktion und außerdem die Synthese einer sechsgliedrigen Kohlenstoffkette. Es ist daher begreiflich, daß gerade die Chemiker danach strebten, sich von dem Ablauf dieser Prozesse eine im Rahmen ihrer jeweiligen, experimentellen Erfahrung liegende Vorstellung zu bilden.

Als erster[1]) hat LIEBIG[2]) 1843 diesbezügliche Ideen entwickelt, allerdings lediglich im Hinblick auf die Reduktion auf die Synthese geht er nicht des Näheren ein, konnte das auch wohl bei dem damaligen Stand unserer Kenntnisse von der chemischen Natur der Kohlenhydrate nicht. LIEBIG nimmt eine allmähliche, stufenweise[3]) verlaufende Reduktion an, die von Kohlendioxyd über Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und andere aliphatische Carbonsäuren als Zwischenglieder schließlich zu Kohlenhydraten führe, wobei er die Reihenfolge der Intermediär-Produkte ausschließlich auf Grund des Verhältnisses C : O : H konstruiert. Eine Begründung dieser Vorstellung erblickt LIEBIG darin, daß in Früchten mit fortschreitender Reife der Säuregehalt ab- und der Zuckergehalt zunehme. Bekanntlich leugnete LIEBIG die Atmung der grünen Gewächse mit Hartnäckigkeit und glaubte in der lebenden Pflanze nur an Oxydationen, wie sie sich gleicherweise in deren Leiche abspielten[4]). Diese Vorstellung wird nicht ohne Einfluß auf seine An-

---

[1]) Ältere Autoren z. B. DAVY u. A. (zu finden bei HOLZNER: Flora 25 (1867) 497, PFEFFER: Physiologie I. 290, PRINGSHEIM: Ges. Abhandlungen IV. S. 359 (aus Jahrbüchern f. wiss. Bot. 13 (1882)) brauchen nicht erwähnt zu werden, da vordem der Stand der organischen Chemie einigermaßen fundierte Vorstellungen nicht zuließ.

[2]) J. v. LIEBIG: Annalen d. Chemie u. Pharmazie. 46. (1843) 58 besonders S. 62 ff.

LIEBIG's Hypothese ist in der 1. Auflage seiner Chemie in ihrer Anwendung usw. vielleicht angedeutet, klar formuliert jedoch erst in obiger, die Wechselwirtschaft, betitelter Abhandlung mit den Worten: „Die Bildung des Amylums erfolgt also hiernach nicht sprungweise aus dem Kohlenstoff der Kohlensäure und den Bestandteilen des Wassers, sondern es findet ein allmählicher Übergang statt, infolge der Erzeugung von Verbindungen, die immer ärmer an Sauerstoff und immer reicher an Wasserstoff werden." (Vgl. auch PFEFFER, Pflanzenphysiologie. I. Aufl. I. S. 221). Später findet sie sich in den verschiedenen Auflagen des oben genannten Werkes. Z. B. in der VII. Bd. I[2] (1862) 48, in der VIII. 49, in der IX. (besorgt von ZÖLLNER) 29 und 30. Der zitierte Passus ergibt zugleich, daß Stärke bereits vor SACHS zur Assimilation in enge Beziehung gebracht wurde.

[3]) Der Gedanke eines unvermittelten Überganges wird ausdrücklich abgelehnt. Siehe vorstehende Anmerkung und „Chemie in ihrer Anwendung". VII. Aufl. S. 51.

[4]) Ebenda S. 29 u. 33. Auch in der letzten, IX. Aufl. wird die nächtliche Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe auf andere Ursachen zurückgeführt als auf „Atmung".

sicht von der Rolle der Carbonsäuren gewesen sein. Denn diese, die bei ihrer Beständigkeit nicht den in der Leiche der Oxydation unterliegenden Substanzen zugerechnet werden durften, konnten demnach von LIEBIG nur auf reduktivem Wege verschwindend gedacht werden.

In der Argumentation vermisse ich allerdings einen entsprechenden Hinweis, vielleicht mochte LIEBIG eine andersgeartete Verarbeitung nicht gerade als ausgeschlossen hinstellen. An eine in bescheidenem Umfange, d. h. nur bei bestimmten Gewächsen vorkommende, oxydative Säurebildung hat LIEBIG geglaubt.[1])

Im wesentlichen auf dem gleichen Boden steht ROCHLEDER,[2]) (1854), wenn er Ameisensäure und Oxalsäure als die ersten organischen Verbindungen ansieht, aus denen in der Folge die komplizierteren entstehen. Er stellt — rein theoretisierend — folgende Reihe auf: Kohlensäure — Kohlenoxyd (C_2O_2)[3]) — daraus mit Wasserstoff das Radikal Formyl (C_2HO_2) — dieses mit Sauerstoff liefere Ameisensäure (C_2HO_3, wasserfrei), letztere mit Kohlensäure gebe schließlich Oxalsäure[4]).

Den Gedanken einer sprungweisen Reduktion vertrat 1864 M. BERTHELOT[5]) mit der Annahme, daß aus Kohlensäure Kohlenoxyd und aus Wasser Wasserstoff sich bilde und daß diese beiden Körper in statu nascendi miteinander reagierend die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff in äquivalenten Mengen ergeben. Diese Gruppe CHO — alte Atomgewichte! nach heutiger Auffassung CH_2O — sei der Ausgang der synthetischen Prozesse. Dieselbe Ansicht findet sich bei BOUSSINGAULT[6]), der besonders betont, daß mit dem Auftreten von Kohlenoxyd und Wasserstoff die Verhältniszahlen des Glucosemoleküls gegeben seien.

Es zeigen somit die drei eben Genannten eine gewisse Übereinstimmung. Sie nahmen sämtlich simultan Verarbeitung von Kohlen-

---

[1]) Die Chemie usw. VII. Aufl. S. 30. MULDER (1844) glaubt wie LIEBIG an Oxalsäureentstehung aus Kohlensäure, bestreitet aber deren weiteren Übergang in Zucker (n. WARBURG, Tübinger Untersuchungen II. S. 55).

[2]) ROCHLEDER: Phytochemie (1854) 321.

[3]) Die Formeln in der Schreibweise des Originals.

[4]) Dies als Umkehrung der bekannten Reaktion:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} = CO_2 + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}$$

gedacht.

[5]) BERTHELOT: Leçons sur les Méthodes générales de Synthèse en Chimie organique. (Paris 1864) 180, 181.

[6]) BOUSSINGAULT: Agronomie Bd. IV. (II. Ed. 1868) 301 u. 399. Schon früher als 1868, mir lag nur die 2. Auflage dieses Bandes der Agronomie vor. BOUSSINGAULT zitiert daselbst Economie rurale. T. I (1843 nach PRINGSHEIM) S. 83 u. 85. Siehe dazu PRINGSHEIM: Bot. Ber. 5 (1887) XVIII—XXII. Danach wäre BOUSSINGAULT zeitlich vor BERTHELOT zu stellen.

dioxyd und Wasser an und als erste Reaktionsprodukte Kohlenoxyd und Wasserstoff, die zusammentreten sollen, wobei ROCHLEDER das Radikal Formyl nennt. Weiterhin folgt aber ROCHLEDER LIEBIG mit dem Weg (für seine Gedanken, Umweg) über Säuren; BERTHELOT bringt allgemeinere Betrachtungen; BOUSSINGAULT, und das ist das Bemerkenswerteste, führt Glucose als Primärprodukt ein[1]). Inwieweit gegenseitige Beeinflussung vorliegt, weiß ich nicht; der zeitlich erste ist BOUSSINGAULT[2]).

1870 wurde von BAEYER[3]) die noch heute im Mittelpunkt der Betrachtungen stehende Formaldehydhypothese formuliert. Der Gedankengang der im wesentlichen chemisch theoretischen Abhandlung BAEYER's läßt erkennen, daß dieser im Gegensatz zu den bisher Genannten in erster Linie die Synthese — Entstehung der Kohlenstoffkette zu erklären sucht. Im Formaldehyd erkennt er eine Verbindung, aus deren Molekülen sich durch einfachen Wasseraustritt die zur Kettenbildung führende Kondensation vollziehen könne nach der Formel:

$$6\,CH_2(OH)_2 - 5\,H_2O = C(OH)_2H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H_2.$$ [4])

Diese Synthese denkt BAEYER derart, daß die Hydroxylgruppe eines Moleküls mit dem Wasserstoff eines zweiten Wasser bilde und die dadurch frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten sich gegenseitig absättigen. Aus dem so entstandenen, in vorstehender Weise strukturierten Körper könne durch weiteren Wasseraustritt: $CHO \cdot [CH(OH)]_4\,CH_2OH$ werden und entweder diese Formel oder die entsprechende mit nur dreigliedriger Kohlenstoffkette, die auf gleiche Weise aus drei Atomen Formaldehyd kondensiert vorgestellt werden könne, bzw. eine derselben sehr nahe verwandte müsse die der Glucose sein[5]).

---

[1]) Agronomie IV. 399. Ihm folgte in Deutschland BAEYER (1871) (siehe S. 6) danach die anderen S. 38 A. 2 genannten Autoren.

[2]) Siehe vorige Seite Anmerkung 6.

[3]) BAEYER: Chem. Ber. 3 (1870) 63. Der betreffende Passus S. 67 u. 68. Die Abhandlung: „Über Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung" ist wieder abgedruckt in BAEYER's ges. Werken Bd. I S. 495.

Die Überschrift läßt erkennen, daß BAEYER seine Hypothese nicht so beiläufig aussprach, wie dies zuweilen angenommen wird.

[4]) Der Formaldehyd ist von BAEYER hier als Hydrat geschrieben. Heute wird von chemischer Seite allgemein angenommen, daß Formaldehyd in wässeriger Lösung in Glycolform $[CH_2(OH)_2]$ vorhanden sei bzw. in dieser reagiere. [MEYER-JACOBSON, Lehrbuch I[1] (1907) 690/91.]

[5]) Spätere Forschung [FITTIG, KILIANI siehe MEYER-JACOBSON I (I. Aufl.) S. 379] hat für die erstere Formel entschieden.

Für chemisch weniger informierte Leser füge ich die Konstitutionsformeln der beiden wichtigsten Hexosen bei:

```
        H·H OH H
CH2OH·C·C·C·C·CHO
       OH OH H OH
```

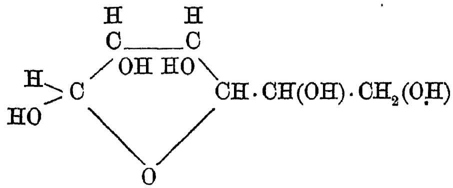
$= $ d-Glucose $(C_6H_{12}O_6)$ als Aldose (Aldehydalkohol) geschrieben.

Bei diesen Erwägungen basiert BAEYER auf den Ergebnissen BUTLEROW's, der aus Formaldehyd unter Einwirkung von Alkalien zucker-

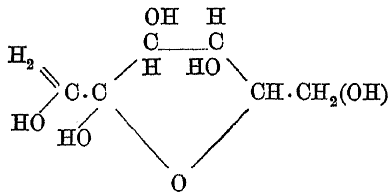
---

$CH_2OH\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO\cdot CH_2OH$ = d-Fructose ($C_6H_{12}O_6$) als Ketose (Ketonalkohol).

Neuere Forschung bevorzugt Lactonformeln (TOLLENS: Kohlenhydrate 166 und 306) die zumeist wie folgt ausgestaltet werden:

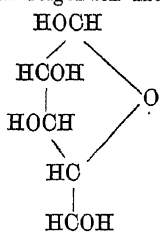


d-Glucose als γ-Lacton.

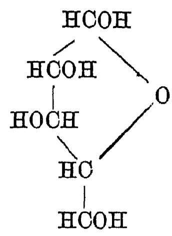


d-Fructose als γ-Oxyd.

Unter Berücksichtigung der Isomerieverhältnisse ergibt dies z. B. für Glucose die beiden folgenden Modifikationen:



und



Die willkürlich in α und β-Form unterschieden werden.

[FISCHER: Untersuchungen 86—89; ARMSTRONG: Zuckerarten 6, 55.]

Außerdem wurde, allenfalls, an δ-Lactone (TOLLENS) und α-Anhydride [LOBRY DE BRUYN u. VAN EKENSTEIN: Chem. Ber. 28^{III} (1895) 3078] gedacht. Über die Enolformeln, die denselben Bedürfnissen entsprungen, wie die letztgenannte, vgl. ARMSTRONG: Zuckerarten S. 84.

Zur Nomenklatur sei bemerkt: Da Glycose als Kollektivname für reduzierende Zucker vorkommt (z. B. bei TOLLENS) vermeide ich diese Bezeichnung und gebrauche d-Glucose, kürzer Glucose, da Mißverständnisse ausgeschlossen, und als gleichbedeutend Traubenzucker. Entsprechend wird d-Fructose, Fructose und als Synonym Fruchtzucker verwandt. Die Benennungen Dextrose und Lävulose wurden nicht benutzt. [FISCHER: Untersuchungen S. 24.]

artige Substanzen erhalten habe. Da man sich kaum eine einfachere Zuckersynthese vorstellen könne, spricht BAEYER die Vermutung aus, daß bei der Kohlenhydratsynthese in der grünen Pflanze sich der gleiche Vorgang vollziehe. Und nun erst, sozusagen sekundär, versucht er ausgehend von Kohlendioxyd einen Weg zum Formaldehyd zu finden. Sonnenlicht und Chlorophyll sollen, wie hohe Temperatur, Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff dissoziieren. Das Kohlenoxyd, das sich mit Chlorophyll verbinde [1]), sei leicht durch Aufnahme von Wasserstoff in Formaldehyd überzuführen. ($CO + H_2 = CH_2O$).

Es läßt sich somit der Kern der BAEYER'schen Hypothese, wie das in der Regel geschieht, dahin aussprechen, daß zuerst Reduktion von Kohlendioxyd zu Formaldehyd angenommen wird, und daß daraus auf die beschriebene Weise, aber ohne daß die Hilfsmittel der Pflanze bekannt sind, sich Zucker bilde.

Diese Darstellung ergibt zugleich, daß BOUSSINGAULT und BERTHELOT als Vorgänger von BAEYER bezeichnet werden können, insofern als sie sprungweise Reduktion über Kohlenoxyd annahmen, auch die Bedeutung der Gruppe CHO, bzw. nach heutiger Schreibart CH_2O, betonten. Während sie sich jedoch des weiteren bezüglich der Synthesen nur ganz allgemein äußerten, hat BAEYER unter Verweisung auf BUTLEROW den Formaldehyd als solchen eingeführt und, was nicht weniger bedeutungsvoll, unter Aufstellen einer später verifizierten Konstitutionsformel der Glucose die skizzierten speziellen Vorstellungen der Zuckersynthese entwickelt. Dadurch erst hat er die Formaldehydhypothese geschaffen und ihr zugleich die weite Beachtung erworben. Der literarische Brauch, der die Formaldehydhypothese als BAEYER'sche bezeichnet, ist daher voll berechtigt, ohne daß den Verdiensten der Vorgenannten damit ungerechter Eintrag getan wird [2]).

Zu ähnlichen Anschauungen wie BAEYER über die Bedeutung des Formaldehydes, aber ohne näheres Eingehen auf Einzelheiten, bekannte sich im gleichen Jahre KEKULÉ [3]); ferner 1872 WURTZ [4]), der im Gedanken an die von ihm entdeckte Aldolkondensation des Äthylaldehydes

---

[1]) Diese Annahme wird von BAEYER durch den Hinweis auf die nahe chemische Verwandtschaft zwischen Chlorophyll und dem energisch Kohlenoxyd bindenden Hämoglobin begründet. (Weiteres über den Gedanken einer Addition an Chlorophyll siehe im folgenden S. 61.) Bezüglich der lange Zeit angenommenen konstitutionellen Verwandtschaft zwischen Chlorophyll und Hämoglobin vgl. WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll (1913) S. 44.

[2]) Vgl. KIMPFLIN: Essay sur l'assimilation photochlorophyllienne du carbone (1908) 45 und BERTHELOT u. GAUDECHON C. R. 150 (1910) 1691. Von ersterem wird BERTHELOT weniger, von letzteren mehr zugeschrieben als oben.

[3]) KEKULÉ: Chem. Ber. 3. (1870) 137.

[4]) WURTZ: ebenda 5 (1872). 534.

darauf aufmerksam macht, daß bei entsprechender Kondensation von Formaldehyd Körper entstehen müßten, welche mehrmals Alkohol und einmal Aldehyd, das heißt Zucker.

Dann hat sich 1877 ERLENMEYER [1]) zum Problem geäußert, aber er wiederum nur bezüglich der Reduktion. Im Anschluß an seine Entdeckung, daß α-Oxysäuren in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyd und Ameisensäure gespalten werden können und daß diese Reaktion für Glycolsäure ($CH_2OH \cdot COOH$) durchführbar, „wagt er den Schluß“, daß die Kohlensäure einer analogen Zerlegung fähig sei. Aus der Carboxylgruppe (— COOH) werde unter Reduktion Ameisensäure (HCOOH) und als Rest bleibe Hydroxyl (— OH), das zu Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) zusammentrete [2]). Vielleicht wiederhole sich dasselbe bei der Ameisensäure, wobei Formaldehyd und abermals Wasserstoffsuperoxyd die Reaktionsprodukte sein müßten.

ERLENMEYER geht demnach von Kohlensäure über Ameisensäure [3]) zu Formaldehyd und nimmt als erster die Entstehung eines Peroxydes

---

[1]) ERLENMEYER: Chem. Ber. 10. (1877) 634.

[2]) ERLENMEYER formuliert an dieser Stelle nicht; dies hätte wie folgt zu geschehen:

A. Beispiele: α-Oxysäuren.

$$\begin{array}{c}CH_3\\|\\C<^{H}_{OH}\\|\\COOH\end{array} + \left(\begin{array}{c}HO\\\dot{H}\end{array}\right) = \begin{array}{c}CH_3\\|\\C^{H}_{(OH)_2}\\ \\CHOOH\end{array}$$

Milchsäure — Äthylaldehyd ; CHOOH Ameisensäure.

$$\begin{array}{c}C^{H_2}_{OH}\\|\\COOH\end{array} + \left(\begin{array}{c}HO\\\dot{H}\end{array}\right) = \begin{array}{c}C^{H_2}_{(OH)_2}\\ \\CHOOH\end{array}$$

Glycolsäure — Formaldehyd ; CHOOH Ameisensäure.

B. Übertragung:

$$C\begin{array}{l}=O\\-OH\\-OH\end{array} + \left(\begin{array}{c}H\\\dot{O}H\end{array}\right) = \begin{array}{l}HCOOH \text{ Ameisensäure.}\\ \\HO\cdot OH \text{ Hydroperoxyd.}\\ \quad\downarrow\\H_2O + O\end{array}$$

Kohlensäure

Einige weitere Anhänger der Ameisensäure-Hypothese (PHIPSON, MAUMENÉ, LEPLAY) bei LIPPMANN: Zuckerarten S. 1778.

[3]) Die von LIEBIG meines Wissens nicht erwähnte Ameisensäure verwertet zuerst ROCHLEDER (siehe vorstehend S. 3) in der früher angegebenen Weise. BAEYER führt dieselbe als dem LIEBIG'schen Vorstellungskreis zugehörig an (l. c. S. 67; Ges. Werke I. 499).

an. Implizite liegt in seinen Ausführungen, daß er nicht vom Kohlendioxyd (Kohlensäure-Anhydrit) sondern vom Monohydrat (CO_3H_2) ausgeht, da er von der Carboxyl- und Hydroxylgruppe der Kohlensäure spricht.

Es nimmt also LIEBIG stufenweise Reduktion über Carbonsäuren an; BOUSSINGAULT, BERTHELOT und ebenso BAEYER sprungweise mit Kohlenoxyd als einzigem Mittelglied führend — BAEYER — zu Formaldehyd. ERLENMEYER gelangt von Kohlensäure über Ameisensäure zum gleichen Stoff, vermutet dabei Peroxydbildung. Über den Aufbau äußert sich nur BAEYER in konkreterer Weise. Da damit die in den folgenden Dezennien die Literatur beherrschenden Hypothesen gegeben sind, breche ich die chronologische Darstellung an dieser Stelle ab und berichte zuerst über die mannigfachen Ausgestaltungen, die diese Grundgedanken in der Folge erfahren haben, um danach erst zu Betrachtungen überzugehen, welche auf abweichender Basis aufgebaut sind.

§ 2.

Die von ERLENMEYER versteckt, d. h. als selbstverständlich gemachte Annahme einer Verarbeitung von Kohlensäurehydrat, die bereits ein Jahr früher (1876) BRUNNER und BRANDENBURG [1]) ihren Formelschemen zugrunde gelegt hatten, findet sich mit klaren Worten ausgesprochen bei REINKE [2]) (1880, 1881). Sie kehrt mitunter als neu wieder bei BALLO [3]) (1884), BRUNNER mit CHUARD [4]) (1886), BACH [5]) (1893), NEF [6]) (1907) und anderen [7]). Von den Genannten tritt REINKE für die Formaldehydhypothese ein, rechnet jedoch mit der Möglichkeit einer direkten Reduktion der Kohlensäure zu Aldehyd nach der empi-

---

1) BRUNNER u. BRANDENBURG: Chem. Ber. 9 (1876) 984.

2) REINKE: Lehrbuch der Botanik (1880) 464. Anmerk. Derselbe: Untersuchungen a. d. Botan. Labor. Göttingen. II (1881) 187. Derselbe: Chem. Ber. 14 (1881) 2149.

3) BALLO: Chem. Ber. 17 (1884) 6.

4) BRUNNER u. CHUARD: Chem. Ber. 19 I (1886) 613.

5) BACH: Moniteur scientifique (Quesneville) IV. Ser. 7 II (1893) 669. C. R. 116 (1893) 1145.

6) NEF: Liebig's Annal. 357 (1907) 253.

7) Z. B. GIBSON: Ann. of Bot. 22 (1908) 118; ARCHANGELI, POLLACCI, BOKORNY usw. in später aufgeführten Abhandlungen.

Eine Arbeit von JOSOPAIT (Diss. Basel 1900), die CO_3H_2 Verarbeitung als Novum aufstellt mit dem Bemerken, daß dies den Botanikern bisher entgangen sei, darf weggelassen werden, zumal sie sonst für meine Zwecke nichts Neues bietet, sondern wie ERLENMEYER die Folge: CO_3H_2 Ameisensäure, Formaldehyd annimmt. Weitere Ausführungen wie z. B. zwei Formaldehyd gleich Essigsäure ($2\,CH_2O = C_2O_2H_4$) sind belanglos.

rischen Formel: $CO_3H_2 = CH_2O + O_2$ [1]). Die gleiche Annahme läßt das Schema NEF's [2]) (1907), das Methylendissoziation voraussetzt, erkennen: $OC(OH)_2 \rightleftarrows OC< + H_2O_2 \rightarrow OCH_2 + O_2$.

BALLO kehrt, als Möglichkeit gedacht, zu LIEBIG's Ideen zurück, allerdings mit gewissen Modifikationen. Denn wie ERLENMEYER nimmt er als ersten Schritt eine Reduktion zu Ameisensäure an, aus dieser soll dann — unter Mitwirkung von Salpetersäure als Oxydationsmittel — Oxalsäure werden und von dieser, zum Teil wieder unter Mitverarbeitung von Ameisensäure, ausgehend werden Bildungsmöglichkeiten für Glycolsäure [3]), Weinsäure, Glycerin und Zucker ausgemalt. Die Formaldehydhypothese wird von BALLO nicht abgelehnt. Es scheint mir vielmehr wahrscheinlich, daß er beide Wege gelten ließ. Doch kann ich mir darüber aus seiner Abhandlung ein sicheres Urteil nicht bilden. BRUNNER neigte anfangs gleichfalls der Ansicht LIEBIG's zu [4]), später entwickelte er abweichende Anschauungen, die an anderer Stelle [5]) mitgeteilt werden sollen. BACH ist Anhänger der Formaldehydhypothese, faßt aber den Reduktionsvorgang anders auf als BAEYER. Folgendes Schema erläutert seine Ansicht.

$$\text{(I.)}\quad 3\,CO_3H_2 = \underset{\text{Überkohlensäure}}{2\,CO_4H_2} + \underset{\text{Formaldehyd.}}{\boxed{C + H_2O}}$$

$$\text{(II.)}\quad 2\,CO_4H_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

$$\overline{3\,CO_3H_2 = 2\,CO_4H_2 + CH_2O = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2 + CH_2O} \text{ [6]).}$$

Das Neue liegt vornehmlich darin, daß in der ersten Phase nebeneinander Oxydation und Reduktion, aber im Gegensatz zu ERLENMEYER, an verschiedenen Molekülen der Kohlensäure vorgestellt wird und in der daraus entspringenden Annahme des Auftretens von Überkohlensäure (CO_3) [7]) bei gleichzeitiger zwischengliedloser Bildung von Formaldehyd.

---

1) Göttinger Untersuchungen II. 192.

2) Liebig's Annalen 357 (1907) 253.

3) Glycolsäure ($CH_2(OH)\cdot COOH$) demnach von BALLO eingeführt. Siehe im folg. S. 99.

4) BRUNNER: Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. 13 (1873) 348 zit. nach der vorn S. 8 Anmerk. 4. aufgeführten Arbeit BRUNNER's.

5) S. 23.

6) Der Vorwurf POLLACCI's (Atti Ist. Bot. Pavia. II. Ser. VIII. (1902) S. 56 Anmerk.), BACH's Formulierung vernachlässige die Erfahrung, daß der Assimilationsquotient ($CO_2 : O_2$) ungefähr gleich eins, ist unzutreffend. Denn von drei in die Reaktion eintretenden Kohlensäuremolekülen werden zwei als CO_2 regeneriert, so daß im Einklang mit den Beobachtungstatsachen für jedes endgültig verschwindende Molekül Kohlensäure ein Molekül Sauerstoff entwickelt wird.

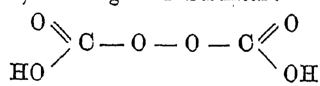
7) BACH verwertet bei seinen Schlüssen die Vorgänge bei der Oxydation der schwefligen Säure und führt demgemäß obige Persäure ein. Bekanntlich

Eine Wechselwirkung zwischen der oxydierenden Perkohlensäure und dem reduzierenden Formaldehyd, welche einer Umkehrung der obigen Entstehungsreaktion gleichkäme, soll dadurch verhindert werden, daß beide Stoffe eine Bindung eingehen, Perkohlensäure an Eisen und Formaldehyd an Eiweiß [1]).

Die neuere Chemie hat die Auffassung, Kohlendioxyd sei in Wasser als Hydrat gelöst, nur in sehr bescheidenem Ausmaße bestätigt [2]); zum größten Teil (99,33 %) [3]) ist Kohlendioxyd als solches in der Lösung vorhanden und ein geringfügiger Anteil als wirkliche Kohlensäure [4]) (0,67 % jonisierte und nicht jonisierte Säure zusammen). Stoklasa [5]) (1911) läßt daher im Anschluß an vor geraumer Zeit von Lieben [6]) in dieser Richtung vorgebrachte Bedenken und indem er die Experimentalbefunde dieses Forschers betreffend Reduktion des Kohlendioxydes bzw. kohlensaurer Salze [7]) zugrunde legt, auch in der grünen Pflanze die Reduktion nicht mit CO_3H_2, sondern mit K a l i u m b i c a r b o n a t [8]) im Entstehungszustande, d. h. wenn die Bedingungen zu seiner Entstehung

---

werden neuerdings zwei Überkohlensäuren unterschieden. Die eine $C_2O_6H_2$, das Jon C_2O_6'' liefernd, mit folgender Struktur:



und eine zweite CO_4H_2, mit dem Jon CO_4'', für das eine Konstitutionsformel noch nicht aufgestellt ist. (Abegg: Handb. d. anorgan. Chemie 3 II 177.)

1) Über Anlagerung siehe im folgenden S. 61.

2) Thiel u. Strohecker: Chem. Ber. 47 I (1914) 945. Siehe auch Walker: Chem. Z. 27 I S. 101 und die unten angeführten Arbeiten Lieben's.

3) Bei 4 ° in einer 0,00812 -m-n-Lösung. Thiel u. Strohecker l. c. 950.

4) Natürlich wird durch diese Befunde eine Verarbeitung des hydratisierten Anteiles des Kohlendioxydes nicht mit Notwendigkeit ausgeschlossen, denn es handelt sich in der Lösung um einen Gleichgewichtszustand, dessen Störung durch Entfernen des Hydrates eine kontinuierliche Neubildung desselben auf Kosten des nicht hydratisierten Anteiles zur Folge haben muß. Nur darf nicht mehr behauptet werden, daß die Verwertung von CO_3H_2, da eine wässerige Lösung vorliege, die einzige Möglichkeit sei. Andererseits verdient bei der ohnehin geringen CO_2-Konzentration die Tatsache Beachtung, daß die Masse des CO_3H_2 noch nicht 1 % davon beträgt. Es gewinnen damit die Gedanken einer Anlagerung der Kohlensäure im Hinblick auf die Erhöhung der wirksamen Konzentration vermehrte Bedeutung. Siehe im folgenden S. 62 und das Schlußkapitel.

5) Stoklasa u. Zdobnicky: B i o c h e m. Z. 30 (1911) 433, i n s b e s o n d e r e 434 u n d 451.

6) Lieben: Monatsh. f. Chemie 16 (1895) 211 insbes. 247 und ebenda 18 (1897) 582

7) Siehe auch die S. 78 zitierten Arbeiten besonders Coehn u. Jahn.

8) Für Wasserpflanzen dachte bereits 1833 Raspail an Bicarbonatverarbeitung. Literatur bei Hassack (Tübinger Untersuchungen II. 465), Stoklasa (Biochem. Z. 41 (1912) 333). Nathansohn: Stoffwechsel der Pflanze (1910) 163 gibt eine gute Darstellung der Faktoren.

gegeben sind, einsetzen. Sonst [1]) steht STOKLASA auf dem Boden der Formaldehydhypothese mit Ameisensäure als Zwischenprodukt und bekämpft die Vorstellung eines intermediären Auftretens von Kohlenoxyd im Hinblick auf die starke Giftwirkung dieses Stoffes. [2])

§ 3.

Die schon von ERLENMEYER und von BACH ausgesprochene Annahme eines Auftretens von Hydroperoxyd [3]) (H_2O_2) hat später in USHER u. PRIESTLEY [4]) (1905) eifrige Verfechter gefunden. Das Wasserstoffsuperoxyd soll im Falle einer Anhäufung störend in den Assimilationschemismus eingreifen und in Laubblättern auftretende Katalase habe die Aufgabe, es zu zerstören und damit unschädlich zu machen. Natürlich könnte Katalase diese Funktion erfüllen, aber wie hier beiläufig zugefügt sei, die Bedeutung dieses Enzymes für den Stoffwechsel muß, wenn man obige Gedanken der englischen Autoren annimmt außerdem, auf anderem Gebiete gesucht werden, da es oder die Fähigkeit Hydroperoxyd zu zerlegen, fast jeder lebenden Zelle zukommt [5]).

Während demnach bei USHER u. PRIESTLEY, wie vorher bei ERLENMEYER und bei BACH, dem (supponierten) Hydroperoxyd die Rolle eines zu beseitigenden Nebenproduktes der Reduktion vindiziert wird, hat PHIPSON [6]) (1884) ein Eingreifen dieses Stoffes in den Reaktionsverlauf angenommen [7]) und zwar soll das Superoxyd nicht in gedachtem Chemismus entstehen, sondern von außen (Luft, Wasser bei Submersen) in den Pflanzenkörper eingeführt werden. Die von PHIPSON gegebene Begründung ist derart unzulänglich, daß ich mich mit diesem Hinweise begnüge [8]).

Übereinstimmung mit BAEYER bzw. mit BERTHELOT weisen die An-

---

[1]) Vgl. im folgenden S. 17.

[2]) Siehe S. 142.

[3]) Über Vorkommen von aktiviertem Sauerstoff, den WURSTER in weiter Verbreitung annahm, siehe PFEFFER: Oxydationsvorgänge. Tritt Hydroperoxyd auf, so muß es sofort zerlegt werden, wie das auch von den oben genannten Autoren angenommen wird.

[4]) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. 77. B. (1905) 369.

[5]) OPPENHEIMER: Fermente: 855. SPIRO (Referat: Bot. C. B. 131 (1916. I) ·408) hebt die Bedeutung der Katalase als Schutzenzym gegen Hydroperoxyd hervor. Sie soll Anaërobiern fehlen und diese daher weit empfindlicher sein als Aërobier. Das Referat läßt nicht erkennen, in welcher Weise dem naheliegenden Einwand, daß der für Anaërobionten schädliche Sauerstoff die Unterschiede in dem Verhalten erkläre, begegnet wird.

[6]) PHIPSON: Chem. News 50 (1884) 37 und 288.

[7]) Über Peroxyd Mitwirkung siehe ferner S. 21 (FINCKE) u. 30 (WILLSTÄTTER u. STOLL).

[8]) Wären mir nicht — allerdings spärlich — Literaturvermerke begegnet, so hätte ich diese Arbeit übergangen.

schauungen von W. Löb[1]) (1906) auf, mit folgender Formulierung des Reduktionsvorganges, die als Besonderheit Wasserspaltung unter Einfluß von Kohlenoxyd erkennen läßt.

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$CO + H_2 = (CO, H_2).$$

Alles Umsetzungen, die Löb in seinen zu besprechenden Versuchen erhalten hatte. Da er eine direkte Wasserzerlegung nicht für ausgeschlossen hält, zieht er die Bruttoformel vor:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$
$$2\,CO + H_2O = 2\,(CO, H_2) + O_2.$$

Die Gruppe CO, H_2 nennt Löb Element der Zuckerbildung und läßt die Frage offen, ob daraus zuerst Formaldehyd als solcher sich bilde oder ob sie sich unmittelbar, d. h. ohne dies, zur mehrgliedrigen Kohlenstoffkette (Zucker) kondensiere. Dies ist die äußerste Konsequenz von Ideen, die Reinke[2]) und O. Loew[3]) ausgesprochen haben. Denn jener machte bereits 1881 auf die Möglichkeit einer sofortigen Weiterverarbeitung des Formaldehydes aufmerksam und dieser hat das Gleiche direkt gefordert im Hinblick auf die starke Giftigkeit des Ameisenaldehyds, die jede Anhäufung ausschließe[4]).

W. Löb befindet sich demnach zugleich wieder auf dem Boden von Boussingault und Berthelot — aus Kohlendioxyd wird Kohlenoxyd, aus Wasser wird Wasserstoff frei und das System $C\,O, H_2$ ist der Ausgang der Synthesen. Berthelot macht überdies eine ähnliche Bemerkung, allerdings ganz genereller Art, über eine rasche Weiterverarbeitung der möglichen Zwischenglieder zu hochkondensierten Produkten[5]).

§ 4.

Boussingault, Berthelot, Baeyer und ebenso Brunner mit Chuard[6]) nehmen eine Mitwirkung freien oder nascierenden Wasserstoffes bei der Assimilation an[7]). Die ersteren lassen das

---

[1]) W. Löb: Landwirt. J. 35 (1906) 541 insbes. 569 u. folgende. [Zeitschrift für Elektrochemie 12 (1906) 282. Von mir nicht benutzt; enthält im wesentlichen das gleiche wie die vorstehende Arbeit.]

[2]) Reinke: Göttinger Untersuch. II (1881) 194, 195.

[3]) Loew: Chem. Ber. 22 I (1889) 484.

[4]) Der Gedanke einer unmittelbaren Weiterverarbeitung des Formaldehydes kehrt in der Literatur mehrfach wieder.

[5]) An der S. 3 angeführten Stelle: S. 183.

[6]) Chem. Ber. 19 I (1886) 614.

[7]) Dasselbe tut Liebig mit den Worten: „Unter allen Umständen werden von der Oxalsäure aufwärts die organischen Stoffe in dem Lebensprozeß gebildet aus Wasser und Kohlensäure, welche gleichzeitig zersetzt

erste Stadium der Reduktion, Kohlendioxyd wird zu Kohlenoxyd, sich abspielen, ehe der unabhängig davon entstehende Wasserstoff, welcher mit Kohlenoxyd reagierend gedacht wird, eingreift. Anders BRUNNER u. CHUARD, die als ersten Schritt der ganzen Umsetzung die Zerlegung von Wasser, durch Licht bei Gegenwart von Chlorophyll, annehmen und den so erzeugten Wasserstoff nunmehr die Reduktion der Kohlensäure bewirken oder mit bewirken lassen, also den freien Wasserstoff als eine der Ursachen dieser Reduktion ansehen[1]). Beide Autoren schließen sich damit, wie sie angeben, ERLENMEYER[2]) an. Dieser läßt bei der erwähnten Aufspaltung der α-Oxysäuren das Wasser gleichzeitig reduzierend und oxydierend an verschiedenen C-Atomen desselben Moleküls angreifen. In gleicher Weise könne unter dem Einfluß von Chlorophyll und Sonnenstrahlen die Kohlensäure „durch Wasser" zerlegt werden, so daß schon von ERLENMEYER die Zersetzung des Wassers, oder wenn man will seine Aktivierung, als das Vorausgehende gedacht ist und der Wasserstoff als Hilfsmittel der Reduktion angesprochen wird. Ebenso nahm BALLO Wasserzerlegung durch Licht und Chlorophyll an, und ließ den Wasserstoff sogar in der Wurzel aufgenommene Stoffe reduzieren[3]).

An diese Stelle gehört das jüngst von BREDIG[4]) ausgedachte „Assimilationsmodell"[5]). BREDIG glaubt gleichfalls, daß zuerst Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werde. Der Sauerstoff werde frei, der Wasserstoff durch einen wie Palladium zu seiner Aufnahme fähigen Stoff absorbiert, dann katalytisch zur Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure oder zu deren Salzen verwertet[6]).

Was die Herkunft des Wasserstoffs anbetrifft, so wurde, wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, ganz allgemein, wenn auch zuweilen stillschweigend[7]), das Wasser als seine Quelle genommen; so von LIEBIG, BERTHELOT, BOUSSINGAULT, ERLENMEYER, BALLO, BRUNNER mit CHUARD[8])

werden; aus der Kohlensäure und aus dem Wasser wird Sauerstoff ausgeschieden, von dem Wasserstoff des Wassers tritt eine gewisse Menge an Stelle des aus der Kohlensäure ausgeschiedenen Sauerstoffes usw." Die Chemie usw. VII. Aufl. (1862) 50. Siehe auch MAQUENNE's S. 18 besprochene Vorstellung.

[1]) LÖB (siehe vorn S. 12) denkt gerade umgekehrt an ein Eingreifen des zuerst gebildeten Kohlenoxydes bei der Zersetzung des Wassers ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$).

[2]) Siehe vorn S. 7.

[3]) l. c. S. 10. Dieser Gedanke bedarf wohl heute einer Widerlegung nicht mehr.

[4]) BREDIG: Die Umschau 18 (1914) Separatabzug.

[5]) Diesen Ausdruck führte BAUR ein.

[6]) Auf den weiteren Verlauf geht BREDIG nicht ein.

[7]) So z. B. von BAEYER.

[8]) l. c. S. 614.

usw. bis zu BREDIG. Bei diesen allen entspringt demnach der Wasserstoff einer endothermen Umsetzung mit Licht als Energiequelle oder, mit anderen Worten, wird als das Produkt einer Teilreaktion des photoenergetischen Erscheinungskomplexes angesehen. Damit bricht POLLACCI (1902)[1], welcher den Wasserstoff seiner Formeln:

$$2\,CO_3H_2 + 2\,H_2 + \text{Licht} = CH_2O + CH_4 + H_2O + 2\,O_2 \qquad (I)$$
$$2\,CO_3H_2 + 3\,H_2 + \text{Licht} = CH_2O + CH_4 + H_2O + 2\,O_2 + H_2 \qquad (II)$$

aus intramolekularen Umlagerungen organischer Verbindungen hervorgehen läßt. Daneben ist die Bildung von Methan angenommen, sowie die Abgabe von freiem Wasserstoff (Formel II) und dies während der Assimilationstätigkeit. Beide Gase glaubt POLLACCI unter den Exhalationsprodukten assimilierender Pflanzen gefunden zu haben. Später hat er einfacher formuliert[2]):

$$CO_3H_2 + H_2 = CH_2O + H_2O + O \qquad (III).$$

Dem Lichte wird die Aufgabe zuerteilt, elektrische Ströme hervorzurufen, die den Wasserstoff, soweit er nicht in statu nascendi, aktivieren d. h. ihm die Eigenschaften diesen Zustandes verleihen[3]). Diesen Gedanken faßt POLLACCI in der Folge gleichfalls allgemeiner, wenn er sagt, daß der im Dunkeln ausgehauchte Wasserstoff für sich allein nicht vermögend sei, die obige Reduktion herbeizuführen, sondern daß andere Faktoren, vor allem Sonnenlicht, mitwirken müßten[4]).

Ich glaube nicht, daß diese Vorstellung über einen von der Lichtenergie unabhängigen Ursprung des gesamten in der dargelegten Weise wirksam gedachten Wasserstoffs sich aufrecht erhalten läßt, gleichgültig ob man den von POLLACCI angestrebten Nachweis einer Wasserstoffentbindung bei Lichtabschluß[5]) für gelungen ansehen will oder nicht. Denn sie führt nach meiner Meinung für den Wasserstoff im günstigsten Falle zu einem mit Substanzgewinn nicht zu vereinbarenden Kreisprozeß, wie unter Verzicht auf ausführliche Darlegung folgende Andeutungen hinlänglich beweisen werden.

Der Wasserstoff sämtlicher organischer Verbindungen des Pflanzenleibes kann, und wird in der Regel, in letzter Instanz ausschließlich dem Wasser entstammen. Denn in anderer Form wird derselbe nur in minimalen Quantitäten (saure Salze) und vor allem nicht mit Notwendigkeit (dieselben, Ammonsalze) aufgenommen. Demnach ist eine Wasserzersetzung innerhalb der Pflanze, wenn man will von als Hydrat gebundenem, schlechtweg eine Notwendigkeit.

---

[1]) POLLACCI: Atti dell' istituto bot. dell' Universita di Pavia. Ser. II. 8 (1902) 1 (Separatabzug). Eine vorläufige Mitteilung ebenda 7 (1901) 101.

[2]) POLLACCI: Ebenda 10 (1904) 9 (Separatabzug). Diese und vorstehende Arbeiten referiert: Bot. C. B. 95 (1904. I) 473.

[3]) POLLACCI l. c. (1902) 55.

[4]) POLLACCI l. c. (1904) 9.

[5]) POLLACCI an der gleichen Stelle.

Als Energiequelle für diese stark endoenergetische Reaktion können in letzter Linie allein die Sonnenstrahlen in Betracht kommen, möglicherweise nach vorheriger Verwandlung in eine andere Energieart, also auch durch Vermittlung der chemischen Energie eines vorausgehend durch Lichtwirkung erzeugten Reduktionsproduktes der Kohlensäure (etwa in der Weise, wie Löb dies für Kohlenoxyd angedeutet hat). Mit letzterer Annahme verträgt es sich indes schlecht, wenn unabhängig von der Lichtwirkung erzeugter Wasserstoff gerade beim ersten Reduktionsschritt der Kohlensäure eingreifen soll, und es bedarf komplizierender Hilfsannahmen nicht, um diese Vorstellung wahrscheinlich zu machen, sondern nur um sie derart auszugestalten, daß sie fundamentalen Gesetzen der Physik und Chemie nicht widerstreitet.[1])

Den Beweis für das Gesagte entnehme ich der Zergliederung von Pollacci's oben mitgeteilten Formeln.

Formel III, die zeitlich letzte, erscheint unzulänglich. Sie nimmt als vom Hydrat ausgehend scheinbar Wasserzerlegung an. Aber nur scheinbar, denn für jedes auf der linken Seite der Gleichung verschwindende Molekül Hydrat tritt auf der rechten ein Molekül Wasser auf. Außerdem verlangt sie einen Wert des Assimilationsquotienten ($CO_2 : O_2$) von 2 : 1, was der Erfahrung widerspricht. Endlich scheint[2]) die durch diese Gleichung dargestellte Reaktion exotherm zu verlaufen. Das verträgt sich nicht mit dem Gedanken einer von der Lichtenergie unabhängigen, also gleichfalls exothermen Entstehung des Wasserstoffs, weil dann der ganze Vorgang der Assimilation exoenergetisch sich vollzöge. All diese Bedenken schwinden, sowie Wasserzerlegung als Wasserstoffquelle eingeführt wird.

In Formel I bedingt das Methan eine gewisse Komplikation. Dort wird tatsächlich Wasserspaltung angenommen, wenngleich nur von der Hälfte des im Hydrat in die Reaktion eintretend gedachten[3]). Auch sonst entspricht diese Formulierung besser den Anforderungen, die Reaktion ist endotherm und das Verhältnis $CO_2 : O_2$ gleich eins. All das ist jedoch durch die Einführung des Methans bedingt. Wird dieses exhaliert, womit der in demselben enthaltene Wasserstoff für die Pflanze verloren geht, so werden für zwei in organische Bindung eintretende und in der Pflanze verbleibende Wasserstoffatome vier verbraucht. Bei Formel III herrscht für den Wasserstoff in dieser Beziehung beiderseits Atomgleichheit, und Formel II endlich, die nichts anderes ist als Formel I mit überschüssigem Wasserstoff, verlangt gar sechs Atome von diesem, um zwei in Formaldehyd zu gewinnen.

Stellt man sich hingegen vor, daß ein Teil des Methans im Pflanzenkörper zurückbleibt, so läßt sich mit der Vorstellung seiner Zerlegung unter Freiwerden von Wasserstoff vielleicht eine Möglichkeit ausklügeln, die nicht der experimentellen Erfahrung widerstreitet.

---

[1]) Etwas anderes wäre es, wenn man geringe Mengen auf die von Pollacci vorgestellte Weise erzeugten Wasserstoffs voraussetzen wollte, welche die Umsetzung, die nachher ohne ihre Mitwirkung verläuft, in Gang setzen (auslösen).

[2]) Die thermochemischen Daten sind nicht genügend für eine definitive Entscheidung; verläuft die Reaktion endotherm, so ist jedenfalls die Menge der Energie, die von außen aufgenommen wird, sehr geringfügig.

[3]) Die zweite Hälfte des (Hydrat) Wassers erscheint auf der rechten Seite der Gleichung als solches wieder.

Ich habe indes nicht den Eindruck, als ob POLLACCI daran gedacht hätte, nimmt er doch gerade die Methanentstehung an, um die Exhalation desselben zu erklären.

Geht man schließlich die von POLLACCI als Wasserstofflieferanten aufgeführten Stoffe [1]) im einzelnen durch, so findet man, daß diese alle bis auf einen in Blättern, wenn überhaupt, so doch nur in geringfügigen Quantitäten vorkommen. Und diese Ausnahme bildet Glucose. Deren von POLLACCI angezogene [2]) über Milchsäure verlaufende Spaltung zu Buttersäure, Kohlendioxyd nnd Wasserstoff liefert für das Molekül vier Atome freien Wasserstoff, während POLLACCI's in dieser Richtung sparsamste Formel (III) [3]) für jedes entstehende Molekül Traubenzucker zwölf Atome freien Wasserstoff verlangt, d. h. gerade so viele, als überhaupt darin enthalten und damit im günstigsten, von POLLACCI nicht vorgesehenen Falle daraus gewonnen werden können [4]).

KIMPFLIN [5]) nahm (1908) POLLACCI's Hypothese auf; gestaltete dieselbe vermutlich aus Gründen, die den eben mitgeteilten entsprechen, derart um, daß er den Wasserstoff zwar gleichfalls im ersten Stadium der Kohlensäurereduktion eingreifen läßt, denselben jedoch aus einer vorausgehenden durch das Licht verursachten Wasserspaltung herleitet. Damit ist er ersichtlich zu BRUNNER und CHUARD zurückgekehrt, unbewußt wohl, denn in seiner Literaturliste vermisse ich ungeachtet der 474 Nummern diese Autoren, aber tatsächlich. Das ist natürlich nicht so aufzufassen, als ob KIMPFLIN's Anschauungen sich völlig mit denen der beiden älteren Autoren deckten; dies ist nicht der Fall. KIMPFLIN ist Anhänger der Formaldehydhypothese und läßt diesen aus Kohlendioxyd und Wasserstoff entstehen; BRUNNER und CHUARD huldigen noch zu besprechenden pluralistischen Ansichten. Aber was KIMPFLIN als neu POLLACCI's Ideen zufügt, das steht im wesentlichen schon bei jenen. Anderes ist weniger wichtig. So erklärt KIMPFLIN die Methanbildung als eine Nebenreaktion, die nur eintritt, wenn ein Exzeß von Wasserstoff vorhanden ist usw. [6]).

---

[1]) POLLACCI: l. c. (1902) 53.

[2]) An der eben angeführten Stelle.

[3]) Siehe vorn S. 14.

[4]) Vgl. zu POLLACCI die Kritik von FIORI Bull. Soc. Bot. ital. (1902) 154 u. (1903) 158, sowie POLLACCI's Entgegnung am gleichen Orte (1903) 87.

[5]) KIMPFLIN: Essay sur l'assimilation photochlorophyllienne du carbone. Thèse Lyon 1908.

[6]) Die Annahme KIMPFLIN's, daß die Lichtenergie durch Chlorophyll zuerst in elektrische umgewandelt werde, und erst diese wirke, ist hier nicht zu behandeln. Sie findet sich gleichfalls schon bei POLLACCI [Atti Ist. Bot. Pavia 8 (1902) 55 und ausführlich ebenda 13 (1907) I. Dort auch Literatur]. Vgl. ferner GIBSON: Annals of Bot. 22 (1908) 118 und andere. Auch dieser Gedanke ist schon vor Jahren aufgetaucht siehe BALLO l. c. S. 10, dann PUTZ [Jahresbericht des k. Lyzeums Passau ref. Chem. C. B. (1886) 774] und WALLER [1900—1903 zit. nach KÖHL Bot. Ber. 24 (1906) (53)].

In der bereits erwähnten Abhandlung von STOKLASA u. ZDOBNICKY[1] (1911) kehren POLLACCI's Ansichten mit gewissen Einschränkungen wieder. Denn bei jenen soll gleichfalls nascierender Wasserstoff, wie er beim enzymatischen Kohlenhydratabbau gebildet werde, als Reduktionsmittel fungieren. Während POLLACCI verschiedenartige organische Verbindungen, z. B. Leucin, Ameisensäure, Salicin und andere neben Kohlenhydraten als Wasserstoffquellen heranzieht, findet sich bei STOKLASA Beschränkung auf diese. Daneben würde Wasser zusammen mit Kohlensäure verarbeitet, wahrscheinlich derart, daß zuerst das Wasser zersetzt werde und der dabei gebildete freie Wasserstoff die Kohlensäure reduziere[2]. Also gewissermaßen eine Vereinigung von POLLACCI's ursprünglicher Hypothese mit ihrer durch KIMPFLIN gegebenen Modifikation, bzw. den Gesichtspunkten von BRUNNER und CHUARD[3].

Daher gilt das oben bezüglich POLLACCI's Gesagte z. T. auch hier. Zwar hat STOKLASA vor diesem voraus, daß er Wasserzersetzung als zweite Wasserstoffquelle anspricht, letztere muß offenbar die Hauptmenge des geforderten Wasserstoffs liefern. Denn STOKLASA's bzw. BACH's[4] Schema des Glucoseabbaues ergibt gleiche Molekülzahl Kohlendioxyd und Wasserstoff. Da die Assimilation rund 16—31 mal soviel Kohlensäure konsumiert als die Atmung produziert[5] und da STOKLASA's Reaktionsgleichung der Kohlensäurezersetzung durch Wasserstoff ebenfalls gleiche Molekülzahl beider Stoffe verlangt[6], könnte höchstens $^1/_{16}$—$^1/_{31}$ der reduzierten Kohlensäure mit Hilfe des beim enzymatischen Glucoseabbau gebildeten Wasserstoffes verarbeitet werden. Und selbst diese Zahl ist noch um ein erkleckliches zu hoch, da nicht anzunehmen ist, daß aller beim Glucoseabbau entstehend gedachter Wasserstoff zur Kohlendioxydreduktion Verwendung findet. Ist doch Wasserstoff in statu nascendi, wie ihn STOKLASA voraussetzt, nur am Entstehungsorte denkbar, dieser wird aber höchstens für einen Teil des enzymatisch erzeugten das Chlorophyllkorn sein. Kurz, man kommt mit diesem durch Glucoseabbau gebildeten Wasserstoff zu einer unbedeutenden Teilreaktion, die überdies recht unzureichend begründet erscheint. Denn selbst wenn das Auftreten von Wasserstoff bei dem enzymatischen Kohlenhydratabbau als bewiesen angesehen werden soll, quantitativ sind die Versuche noch durchzuführen und so das gegebene Schema, eins von vielen, zu kontrollieren, und auch zugegeben werden soll, daß im lebenstätigen Organismus

---

[1]) STOKLASA u. ZDOBNICKY: Biochem. Z. 30 (1911) 433 insbes. 435 u. 436.

[2]) In einer älteren Publikation [Z. physiolog. Chem. 50 (1906) 355] lehnen STOKLASA, ERNEST u. CHOCENSKY, wenn ich ihre kurzen Andeutungen recht verstehe, die direkte Verarbeitung von Wasser ab.

[3]) Doch scheinen STOKLASA beider Arbeiten, die er nicht zitiert, unbekannt geblieben zu sein.

[4]) Z. physiolog. Chem. 50 (1906) 354. Biochem. Z. 30 (1911) 436. M. f. Chem. 32 (1911) 53.

[5]) KREUSSLER: Landwirt. J. 14 (1885) 951. SACHS: Würzburger Arbeiten. 3 (1888) 16. PFEFFER: Physiologie. 306 gibt $^1/_{10}$—$^1/_{40}$.

[6]) Biochem. Z. 30 (1911) 448. An anderer Stelle [Z. physiolog. Chem. 50 (1906) 355] wird sogar die doppelte Wasserstoffmenge verlangt, wodurch sich die oben errechneten Werte auf die Hälfte ermäßigen.

der gleiche Prozeß sich abspielt, ist immer noch eine weitere Annahme notwendig, welche erklärt, was aus dem Wasserstoff bei Abwesenheit von Chlorophyll oder bei dessen Gegenwart im Dunkeln wird. Denn daß dieser unter diesen Bedingungen in Mengen, wie sie STOKLASA fordert, gleiches Volum wie Kohlendioxyd, frei wird, ist ausgeschlossen.

Etwa ein Jahr danach (1912) ist der Wasserstoff aus STOKLASA's [1]) (mit SEBOR und ZDOBNICKY) Formeln verschwunden und wird folgendes Schema aufgestellt:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,KHCO_3$$
$$2\,KHCO_3 + (\text{Licht}) = K_2CO_3 + HCOOH + O.$$
$$(\text{Licht}) + HCOOH = HCOH + O$$
$$n\,(HCOH) = (HCOH)_n \text{ usw.}$$

Der Grund dafür ist wohl in Versuchen mit Ferrosulfat zu suchen. Will man diesem die Rolle eines Sauerstoffdepolarisators zuschreiben, so muß weitere Ausgestaltung das Auftreten d. h. Freiwerden des Sauerstoffs bei der Assimilation erklären. Doch verwahre ich mich ausdrücklich dagegen, damit die Ansichten STOKLASA's wiederzugeben, da es mir nicht gelungen ist, aus seinen Darlegungen ein deutliches Bild seiner Vorstellungen zu gewinnen. Ich verweise daher Interessenten auf die Originalarbeiten des Autors [2]).

Schon mehrere der bisher genannten Forscher, POLLACCI, LÖB, KIMPFLIN, STOKLASA, rechneten mit dem Auftreten von Methan. MAQUENNE [3]) hat bereits vor längerer Zeit (1882) diesen Kohlenwasserstoff als Hauptassimilationszwischenprodukt angesprochen. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche im Chlorophyllkorn bei Belichtung entstünden, bilde sich Methan und erst aus diesem rückwärts durch Oxydation Formaldehyd, Zucker usw.

§ 5.

Alle seit ERLENMEYER genannten Autoren mit Ausnahme von BALLO stehen auf dem Boden der Formaldehydhypothese, die von ihnen bezüglich des Reduktionsverlaufes modifiziert wurde. Dies gilt auch für Anschauungen, welche BAUR [4]) jüngst veröffentlicht hat und die eine Vermittlung zwischen der LIEBIG'schen und der BAEYERschen Auffassung darstellen. BAUR trennt wie BAEYER die Reduktion von der Synthese und läßt diese vom Formaldehyd, der auf der

---

1) STOKLASA, SEBOR u. ZDOBNICKY: Biochem. Z. 41 (1912) 333.

2) Zugleich auf die Polemik mit LÖB. LÖB: Biochem. Z. 31 (1911) 358 und ebenda 43 (1912) 434; STOKLASA ebenda 47 (1912) 186.; LÖB: ebenda 48 (1913) 257.

3) MAQUENNE: Bull. Par. 37. S. 298—300. Paris. Soc. Chim. 5. April 1882. Mir nur bekannt aus einem Zitat dieser Form.

4) BAUR: Die Naturwissenschaften 1 (1913) 474; auch schon Z. physikal. Chem. 63 (1909) 683. Kritiken bei EULER: Z. physiolog. Chem. 59 (1909) 122 und PARNAS: Naturwissenschaften 1 (1913) 819.

gleichen Oxydationsstufe stehe wie die Kohlenhydrate und damit das Ende der Reduktionsarbeit bezeichne, sprungweise sich vollziehen. Die Reduktion der Kohlensäure zum Formaldhyd denkt sich BAUR wie LIEBIG schrittweise über eine Kette von Zwischengliedern verlaufend, und diese erblickt er mit jenem in gewissen Pflanzensäuren. BAUR's Reduktionsstufen sind:

(CO_2)	$(CO_2)H$	$(CO_2)H_2$	$(CO_2)H_3$	$(CO_2)H_4$
Kohlensäure	Oxalsäure	Ameisensäure	Glycolsäure	Formaldehyd,
$C{=O \atop =O}$	$COOH$		$COOH$	Kohlenhydrat
	|	$HCOOH$	|	
	$COOH$		$CH_2(OH)$	CH_2O
		Glyoxalsäure	Äpfelsäure,	
		$C(OH)_2H$	Citronensäure:	
		|	$COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$,	
		$COOH$	$COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$.	

Die Umsetzungen formuliert BAUR wie folgt:

$$4\,CO_2 + 2\,Ca\,(OH)_2 = 2\,C_2O_4Ca + O_2 + 2\,H_2O$$ [1]

Oxalsaurer Kalk

$$C_2O_4H_2 = CO_2H_2 + CO_2$$

Oxalsäure Ameisensäure

$$C_2O_4H_2 + 2\,CO_2H_2 = CH_2OH \cdot COOH + H_2O + 2\,CO_2$$

Oxalsäure Ameisensäure Glycolsäure

$$CH_2OH \cdot COOH = CH_2O + CO_2H_2$$

Glycolsäure Formaldehyd Ameisensäure

$$2\,C_2O_4H_2 = CH_2O + H_2O + 3\,CO_2$$

Oxalsäure Formaldehyd

---

[1]) Wenn BAUR aus der Salzbildung eine Energieersparnis für die Pflanze herleiten zu können glaubt, so vermag ich ihm darin nicht zu folgen. Denn es enthält schon die linke Seite der Ausgangsgleichung tatsächlich ein saures Salz (Hydrocarbonat) [PARNAS: Naturwissenschaften I (1913) 819] und von diesem würde die Endgleichung, wenn man ohne Rücksicht auf sonstige Bedenken in allen Zwischengleichungen für die freie Säure Oxalat usw. einsetzt, die eine Hälfte als solches, die andere Hälfte nach Wegnahme eines Säuremoleküls als Neutralsalz (Carbonat) zurückliefern. Letzterer Vorgang, Verwandlung von 2 Molekülen saures Salz (Hydrocarbonat) in 1 Molekül Neutralsalz (Carbonat) durch Entzug eines Säuremoleküls, bedingt bei der Kohlensäure, da bei dieser die Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms weniger Wärme liefert als die des ersten (OSTWALD: Allgem. Chem. II S. 189), Wärmeabsorption. Man könnte somit sogar sagen, daß bei obiger Annahme BAUR's, wenn man von der Neutralisationswärme auf der linken Seite der Ausgangsgleichung absieht und schlechtweg von Hydrocarbonat als Rohmaterial ausgeht, der Prozeß etwas mehr Energie erfordert als ohne das Einstellen des Kalkes. Will BAUR dagegen nicht das Oxalat sondern, wie seine Schemata angeben, die freie Säure reduziert wissen, so nützt die Energieersparnis ebensowenig, denn dann muß das Salz zunächst unter Energieaufwand wieder zerlegt werden.

In seinen anschließenden Ausführungen rechnet Baur mit dem Gedanken, daß die Glycolsäure als solche, d. h. ohne vorausgehende Verwandlung in Formaldehyd, zur Zuckersynthese benutzt werde, während dieser, im Falle er wirklich vorhanden, nur ein Abfallprodukt bei der Gewinnung des zu Methylierungen[1]) benötigten Methylalkohols sein könne[2]).

§ 6.

An diese Erörterungen der Gedanken, die auf dem Boden der Formaldehydhypothese sich mit dem Reduktionsvorgang beschäftigen, muß folgerichtig die Betrachtung derer angereiht werden, welche unter der gleichen Voraussetzung die Synthese behandeln. Doch werde ich diese hier nur in groben Umrissen andeuten, da ich mich später nochmals genötigt sehe, auf diesen Gegenstand zurückzukommen[3]) und ich die damit unvermeidlich verknüpften Wiederholungen auf ein möglichst geringes Maß beschränken möchte.

Baeyer[4]) denkt sich den Aufbau aus Formaldehyd ohne Zwischenstufe. Baur[4]) hat diesen Standpunkt scharf betont mit Rücksicht auf das Vorherrschen der fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffketten bei Pflanzenstoffen, eine Erscheinung, welche mit den Valenzrichtungen des Kohlenstoffatomes in Zusammenhang gebracht wird. Fischer[5]) hat beiläufig auf Glycerinaldehyd [$CHO \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$] als Intermediärprodukt hingewiesen, an anderer Stelle[6]) anempfohlen, in der Pflanze nach Glycerose (Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton ($CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$)[7]) zu suchen. Diese beiden Triosen führte wiederum Piloty[8]) an, während Nef[9]) ihr Auftreten als Zwischenprodukte des Aufbaues bekämpft. Den Glycolaldehyd ($CH_2(OH) \cdot CHO$) nannte schon 1881 Reinke[10]), später Fischer[11]), Lippmann[12]), neuerdings wird dieser Stoff von Fincke[13]) selbst für den Fall des Nichtzutreffens der Formaldehydhypothese stark in den Vordergrund geschoben. Für einen voll-

---

1) Über Methylierungen siehe Trier: Pflanzenbasen. 48.

2) Siehe dazu Fincke: Biochem. Z. 61 (1914) 158.

3) Siehe S. 67.

4) An den angeführten Stellen.

5) Fischer u. Passmore: Chem. Ber. 23 II (1890) 2238. Untersuchungen 582.

6) Fischer: Chem. Ber. 23 II (1890) 2138. Was vielleicht aussichtsvoller sei als das Forschen nach Formaldehyd.

7) Siehe S. 68.

8) Piloty: Chem. Ber. 30 III (1897) 3168.

9) Nef: Liebig's Annalen 376 (1910) 40.

10) Reinke: Chem. Ber. 14 (1881) 2148 Anmerk.

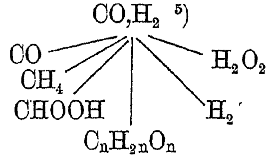
11) Fischer: z. B. Organ. Synthese und Biologie S. 8.

12) Lippmann: Chem. Ber. 24 II (1891) 3306.

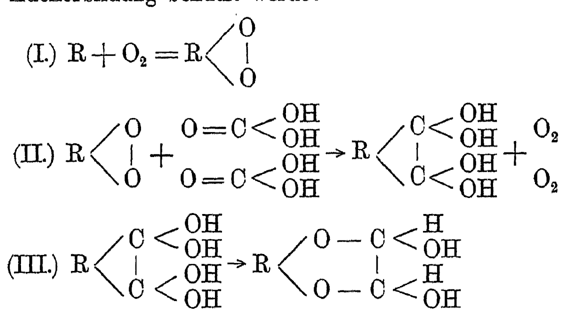
13) Fincke, Biochem. Z. 61 (1914) 157. Z. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel usw. 27 (1914) 8.

kommen schrittweisen Aufbau jeweils durch Anlagerung eines Moleküls Formaldehyd an das vorausgehende Kondensationsprodukt, hat sich vorübergehend NEF [1]) erklärt. Er hat diesen Standpunkt wieder verlassen [2]) und glaubt nunmehr an Kondensation von Diosen (3 Moleküle) oder von je einem Molekül Diose und Tetrose [3]).

LÖB's [4]) Ansichten kann folgendes Schema veranschaulichen:



Dabei ist $n = 1, 2, 3, 4$, usw. ($C_nH_{2n}O_n$) bedeutet alle möglichen Zucker bzw. Aldehyd oder Ketonalkohole und nicht nur die 5- oder 6gliedrigen. Die seitlichen Pfeile führen zu Nebenprodukten. FINCKE [6]) tritt wie erwähnt für ein Auftreten des Glycolaldehydes im Verlauf des Assimilationsprozesses ein. Und zwar entwickelt er diese Möglichkeit nicht allein für die Formaldehydhypothese, Ameisenaldehyd kondensiert sich zunächst zu Glycolaldehyd, oder die von BAUR modifizierte LIEBIG'sche Auffassung — aus Glycolsäure wird durch Reduktion Glycolaldehyd — sondern er dehnt seine Betrachtungen dahin aus, daß Glycolaldehyd während der Reduktion direkt aus Kohlensäure entstehe und zur Zuckerbildung benutzt werde:



[1]) NEF: Liebig's Annalen 357 (1907) 253. Auch LÖB u. PULVERMACHER: Biochem. Z. 23 (1910) 10.

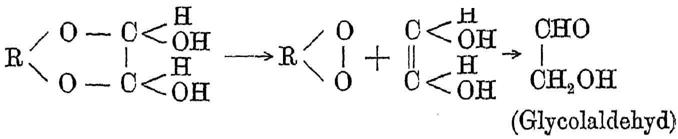
[2]) NEF: Liebig's Annalen 376 (1910) 7.

[3]) NEF nennt an der letztangeführten Stelle außerdem Glycerinaldehyd. Doch dürfte dieser, wie die Ausführungen NEF's (an gleichem Orte S. 110/111) ergeben, nicht als primäres Zwischenprodukt der Synthese gedacht sein, da er wie Dioxyaceton erst nach intermediärer Bildung von Pentosen und Hexosen als deren Spaltprodukt auftreten soll. Einmal gebildet könne er rückwärts Hexose oder (mit einem Molekül Diose) Pentose liefern.

[4]) LÖB: Landwirt. J. 35 (1906) 541.

[5]) Siehe vorn S. 12.

[6]) FINCKE: Biochem. Z. 61 (1914) 157.

(IV.) 

Die Reaktionsphasen sind also folgende:

1. Bildung eines (organischen) Superoxydes [1]).
2. Anlagerung der Kohlensäure (CO_3H_2) an dieses unter Austritt von Sauerstoff. (Volumgleichheit mit Kohlendioxyd.)
3. Sauerstoffverschiebung im Molekül.
4. Loslösen des Dioxyaethylens, das zu Glycolaldehyd isomerisiert.

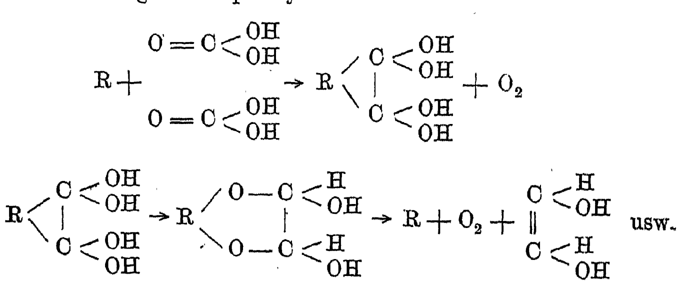
Den Hauptwert legt FINCKE auf das Auftreten des Glycolaldehydes. Das nach eigener Aussage des Autors hypothetische Reduktionsschema ist für diesen Zweck gemacht. Besonders bedenklich scheint der Modus der Anlagerung (2. Phase) und die Atomverschiebung in der 3. Phase. Eine Prüfungsmöglichkeit physiologischerseits besteht zurzeit nicht.[2])

Damit sei die historische Betrachtung der Formaldehydhypothese abgeschlossen. Ein Rückblick lehrt, daß der Gedanke BAEYER's, Formaldehyd sei der Ausgang der Zuckersynthese, sich in weitem Maße des Beifalles gerade in Kreisen der Chemiker zu erfreuen hatte.

Für den anderen Teil von BAEYER's Ausführungen, Darstellung des Reduktionsprozesses, gilt nicht das Gleiche. Demgemäß war über eine relativ beträchtliche Zahl von Arbeiten zu berichten, die einen abweichenden Weg von Kohlensäure zu Formaldehyd vorschlugen, wogegen die in geringerer Zahl zu erwähnenden zum Aufbau vorgetragenen Gedanken von BAEYER's Ideen nur durch die Annahme von Zwischengliedern abweichen.

---

[1]) Diese wird anscheinend nicht für wesentlich gehalten. An anderer Stelle [Zeitschrift f. Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln usw. 27 (1914) 8] gibt FINCKE neben dem oben mitgeteilten ein zweites Schema, dem die Mitwirkung von Superoxyd fehlt:



[2]) Weitere Auslassungen von FINCKE im folgenden S. 65.

§ 7.

In vielen Einzelheiten Verwandtschaft mit den bisher vorgetragenen Gedankengängen zeigen die Vorstellungen von BRUNNER u. CHUARD[1]) (1886); doch mit dem bemerkenswerten Unterschiede, daß es für sie nicht ein sondern mehrere bis viele gleichwertige erste Reduktionsprodukte gibt.

BRUNNER u. CHUARD lassen aus Kohlensäurehydrat und Wasserstoff[2]) wechselnd nach den relativen Mengen dieser beiden Komponenten die Carboxyl- (— COOH) die Aldehyd- (— CHO) oder die Ketongruppe (— CO —) entstehen, die weiterhin durch Wasserstoff in primäre oder sekundäre Alkoholgruppen, wohl auch Formaldehyd und Ameisensäure umgewandelt werden mögen. Indem diese primär und nebeneinander entstandenen Atomgruppen in verschiedenartiger Weise zusammentreten, bilden sich sowohl Pflanzensäuren als auch gleichzeitig damit und unabhängig davon Kohlenhydrate, Hexosen. Dabei wird die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bereits fertig gebildete höher oxydierte Säuren durch Reduktion nachträglich in sauerstoffärmere umgewandelt werden. Es sind demnach bei BRUNNER u. CHUARD die Säuren nicht im Sinne von LIEBIG oder BAUR Vorstufen der Kohlenhydrate, sondern beide Körperklassen entstehen simultan und unabhängig voneinander[3]).

Säuren und Hexosen sollen sich zu Glykosiden vereinigen, Substanzen, die bereits früher von ROCHLEDER[4]) zur Assimilation in Beziehung gebracht wurden[5]). Eine hierher gehörige Verbindung, die Glykobernsteinsäure, wurde von BRUNNER u. CHUARD in verschiedenen Pflanzenteilen aufgefunden. Hier dürfte die psychologische Wiege der BRUNNER-CHUARD'schen Hypothese liegen. In ähnlicher Weise originieren nicht wenige der übrigen Vorstellungen, auf einer Reaktion oder einem analytischen Befund basierend.

Unter den Säuren heben beide Autoren neben der stets viel genannten Oxalsäure die von ihnen in unreifen Trauben und Stachelbeeren, auch in Blättern nachgewiesene[6]) Glyoxylsäure (Glyoxalsäure: COOH · CHO) besonders hervor. In dieser Richtung haben sie späterhin wiederholt Nachfolger gefunden in Chemikern, die, ohne sich

---

[1]) BRUNNER u. CHUARD: Chem. Ber. 19^{I} (1886) 611 insbes. 613 u. 617.

[2]) Siehe vorn S. 8 und 12.

[3]) LIPPMANN: Zuckerarten zitiert S. 1766 LEPLAY (Bulletin de l'association des Chimistes 6. S. 74) als Anhänger pluralistischer Auffassung. Diese Abhandlung ist mir unzugänglich gewesen. LIPPMANN selbst steht diesen Ideen wohlwollend gegenüber (an der gleichen Stelle).

[4]) Phytochemie 328.

[5]) Vgl. dazu SACHS: Experimentalphysiologie (1865) 359.

[6]) l. c. S. 595. Dieser Befund wird von ORDONNEAU (Bull. Soc. chim. [3] 6 (1881) 261) bezweifelt. Siehe im folgenden S. 99.

speziell zur Assimilation zu äußern, gewisse Beziehungen dieser reaktionsfähigen Säure betonten. So KOENIGS [1]), der ihr Verhältnis zu anderen Pflanzensäuren beleuchtete, oder W. TRAUBE [2]), der ihre Bildung in reichlicher Menge aus Oxalsäure lehrte und wie angedeutet verwertete [3]).

Auf etwas andere Weise führt die Auffassung von BERTHELOT und ANDRÉ [4]) (1887) zu mehreren Produkten. Diese lassen zunächst die schon 1864 von BERTHELOT angenommene Gruppe CHO (CH_2O s. S. 3) entstehen und aus dieser einmal lösliche und unlösliche Kohlenhydrate und gleichzeitig mit diesen Oxalsäure und Eiweißstoffe in gekoppelter Reaktion sich bilden. Durch letztere Annahme wird erreicht, daß der ganze Umsatz ohne Verschiebung des Quotienten $\frac{CO_2}{O_2} = 1$ vorgestellt werden kann, da Oxalsäure stärker, Eiweißstoffe schwächer oxydiert sind als das Ausgangsmaterial CH_2O. Die Begründung, vielleicht auch hier richtiger der Ausgang dieser Hypothese liegt in dem Nachweis eines besonders hohen Oxalsäuregehaltes der Blätter und dem Streben diesen zu erklären.

§ 8.

Nunmehr kämen die auf abweichender Basis aufgebauten, d. h. weder Carbonsäuren noch Formaldehyd als Zwischenglieder ansehenden Vorstellungsreihen. Von diesen fasse ich zunächst ganz äußerlich einige zusammen, weil sie sich um die Blattfarbstoffe (Chlorophylle, Carotinoide) in allerdings recht verschiedenartiger Weise gruppieren [5]). Als radikalste diesbezügliche Annahme von nur mehr historischem Interesse erscheint eine von GERLAND [6]) (1871, 1873) vorsichtig angedeutete, von SACHSSE [7]) (1877) bestimmt ausgesprochene Vorstellung, die einfach das

---

[1]) KOENIGS: Chem. Ber. 25 I (1892) 800.

[2]) W. TRAUBE: Chem. Ber. 40 III (1908) 4946.

[3]) Vgl. auch LIPPMANN: Chem. Ber. 24 II (1891) 3306.

[4]) BERTHELOT u. ANDRÉ: Annales de Chimie et de Physique Ser. VI 10 (1887) 352.

[5]) Ein Eingehen auf die zahlreichen Hypothesen über die Rolle des Chlorophylls bzw. der Blattfarbstoffe und ihrer ungefärbten Vorstufen liegt nicht in meiner Absicht. Dementsprechend haben ausschließlich Gedankengänge Berücksichtigung gefunden, bei welchen das Chlorophyll ausgesprochenerweise chemisch eingreifend vorgestellt wird, und auch diese z. T. nur summarisch, weil sie vor Aufhellung der Konstitution oder ohne Kenntnis der empirischen Zusammensetzung genannter Stoffe nicht geeignet sein konnten, den Einblick in den Assimilationschemismus zu vertiefen. Vgl. Schlußkapitel.

[6]) GERLAND: Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORF) 143 (1871) 609, 610 („Chlorophyll Vermittler oder Produkt"); 148 (1873) 99 („eher Produkt als Träger").

[7]) SACHSSE: Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate usw. (1877) 61.

Chlorophyll selbst als erstes Assimilationsprodukt oder doch als der Stärke vorausgehendes erstes sichtbares Produkt anspricht[1]). Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Chlorophylls veranlaßten jedoch SACHSSE nach Verlauf von nur drei Jahren (1880) diese Meinung als „zum mindesten unwahrscheinlich" zurückzuziehen [2]).

N. PRINGSHEIM [3]) (1879, 1881) schrieb einem Zersetzungsprodukt des Chlorophylls, dem sogenannten Hypochlorin, das von A. MEYER und von TSCHIRCH mit Chlorophyllan (SCHUNK u. MARCHLEWSKI) identifiziert wurde [4]), eine ähnliche Rolle zu. Diesen von Anfang an schwach fundierten Vermutungen ist, abgesehen von verschiedenen im Laufe der Zeit dagegen vorgebrachten Bedenken, neuerdings durch die Erforschung der Chlorophyllkonstitution jeder Boden entzogen worden [5]).

---

[1]) So sicher SACHSSE, GERLAND wird von WIESNER (Die Entstehung des Chlorophylls (1877) 10) ebenso ausgelegt, doch könnte er zur Not an ein Nebenprodukt gedacht haben.

[2]) SACHSSE: Phytochemische Untersuchungen I (1880) 45/46.

[3]) PRINGSHEIM: Jahrb. für wiss. Bot. 12 (1881) 288. Abgedruckt: Ges. Abhandlungen IV. S. 219.

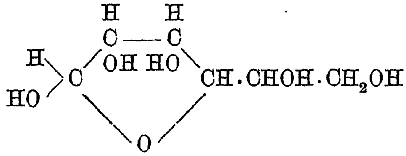
Auf die Schirmtheorie PRINGSHEIM's erübrigt ein Eingehen; sie streitet überdies eine direkte chemische Beteiligung des Chlorophylls bei der Assimilation ab.

[4]) A. MEYER: Das Clorophyllkorn (1883) 16—22. TSCHIRCH zit. n. PFEFFER: Physiologie I. 297.

[5]) Ich brauche daher auf die zeitweise recht lebhafte einschlägige Kontroverse nicht einzugehen. Es wird genügen, wenn ich die Konstitutionsformeln der hauptsächlichsten in Frage kommenden Substanzen entwickele.

$C{=O \atop =O}$ bzw. $C{=O \atop {-OH \atop -OH}}$; $CH_2(OH)\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CHO$ oder

Kohlensäure. als γ-Oxyd (siehe S. 4 Anmerk. 5)



d-Glucose.

Das Chlorophyll hat nach WILLSTÄTTER u. STOLL (Chlorophyll S. 32) die empirische Zusammensetzung $[C_{31}H_{29}N_3M_g](NH\cdot CO)(CO_2\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_{20}H_{39})$ und das nach Verseifung der beiden Ester Methyl (CH_3OH) und Phytol ($CH_3\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}\cdot\underset{CH_3}{C}:\underset{CH_3}{C}\cdot CH_2OH$) und Abspaltung der sauerstoffhaltigen Gruppen (drei Carboxyle) bzw. deren Ersatz durch Wasserstoff verbleibende Ätiophyllin ($C_{31}H_{34}N_4M_g$) die folgende in Einzelheiten noch willkürliche Konstitution:

In anderer Weise, aber gleichfalls reichlich spekulativ benutzt ÉTARD (1906)[1]) das Carotin und entwickelt etwa folgendes Schema des Kohlenhydrataufbaues, ausgehend vom Additionsvermögen der Substanzen mit doppelter Bindung:

H α H [2])
— C = C —

Daran soll sich Kohlensäurehydrat anlagern, indem

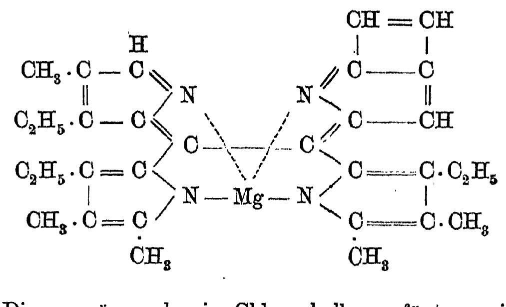
H α · H
— C — C — COOH
OH ↓β

Hydroxyl (— OH) und Carboxyl (— COOH) die durch Lösung der Doppelbindung freiwerdenden Affinitäten absättigen. Der Pfeil bei β markiert eine restierende freie Valenz, die weiterhin, die Sonne entbinde sehr rasch Sauerstoff, wiederum als Doppelbindung festgelegt werde, wodurch die folgende Gruppe entstehe:

H H H
— C — C = C —
OH

Darauf könne das Spiel von neuem beginnen und so fort.

Schärferes Zusehen ergibt, daß ÉTARD nicht nur mit einer Doppelbindung, sondern daneben noch mit einer freien Valenz arbeitet und letztere in wechselnder Lage dauernd beibehält.



= Ätiophyllin.

Diesem wären also im Chlorophyll angefügt: zwei Carboxylgruppen verestert mit Methylalkohol bzw. Phytol wie die Gruppe NH — CO | | (C) (C) (Lactam). (WILLSTÄTTER u. STOLL l. c. 39.)

Das Carotin ($C_{40}H_{36}$) und sein Oxydationsprodukt das Xanthophyll ($C_{40}H_{36}O_2$) sind ungesättigte Verbindungen mit starker Affinität zu Sauerstoff (WILLSTÄTTER u. STOLL l. c. 19 u. 20).

Man wird danach nicht geneigt sein, einen dieser Stoffe zwischen Kohlendioxyd und Zucker zu stellen.

[1]) ÉTARD: La Biochimie et les Chlorophylles (1906) 122 ff.

[2]) Die Formulierung streng nach ÉTARD.

Ein Körper mit einer größeren Anzahl Doppelbindungen liege im Carotin vor, das durch Wasserstoffaufnahme in Paraffin und durch Hydroxylanlagerung in Kohlenhydrat übergehen könne usw.

ÉTARD betrachtet demnach im wesentlichen den Aufbau der Kohlenstoffkette und tut die Energieaufwand erheischende Reduktion kurz ab. Letztere hätte nach seiner Formulierung, wie bei SIEGFRIED [1]), an einer Carbonsäure einzusetzen. Dieser Standpunkt, Verarbeitung von Carbonsäure, hat mancherlei für sich, doch scheint mir der von ÉTARD vorausgesetzte Modus der Anlagerung vom chemischen Standpunkte nicht eben wahrscheinlich, ebenso das oben gerügte Beibehalten der freien Valenz.

Physiologischerseits wäre dazu zu bemerken, daß Carotin wohl durchgängig in Chloroplasten anzutreffen ist, aber auch an anderen Stellen. Eine weitere Prüfungsmöglichkeit besteht nicht; die Funktion des Carotins ist kontrovers [2]).

§ 9.

Auf eine durchaus andersgeartete Möglichkeit einer chemischen Mitarbeit des Chlorophylls [3]) bei der Assimilation hat WILLSTÄTTER [4]) hingewiesen (1906 und 1913). Er erinnert an die Reaktionsfähigkeit Magnesium-organischer Verbindungen und zieht eine Parallele zwischen Chlorophyll und diesen GRIGNARD'schen Verbindungen, die im Hinblick auf die Untersuchungen ODDO's trotz der Verschiedenartigkeit der Metallbindung (C-Mg bei diesen, N-Mg bei jenem) berechtigt sei. Ohne daß die Notwendigkeit einer Einverleibung der Kohlensäure in das Chlorophyllmolekül bestehe, könne sie durch die Affinität der Mg-Verbindungen angezogen werden und durch die Chlorophyllkomponente a [5]) unter Verwertung der Lichtenergie reduziert werden. Dabei werde Chlorophyll a zu Chlorophyll b oxydiert. Dieses gebe seinen Sauerstoff direkt oder unter Mitwirkung der konstant begleitenden gelben Pigmente wieder ab, Chlorophyll a regenerierend. Zum Verständnis füge ich die empirischen Formeln der vier Blattfarbstoffe nach WILLSTÄTTER bei:

Chlorophyll a: $C_{55} H_{72} O_5 N_4 Mg$

[1]) Siehe im folgenden S. 30.

[2]) Siehe Schlußkapitel.

[3]) Wenngleich die nächsten Auslassungen nicht streng zum Thema gehören, führe ich sie doch der Vollständigkeit halber auf.

[4]) WILLSTÄTTER: Liebig's Annalen 350 (1906) 50.
WILLSTÄTTER u. STOLL: Clorophyll 23 ff.

[5]) Die Rohchlorophylllösung enthält mehrere Pigmente. Zwei grüne Chlorophyll a und b; und zwei oder drei gelbe: Carotin und ein oder zwei Xanthophylle. Erstere werden als Chlorophylle [WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll 78], letztere als Carotinoide [TSWETT: Bot. Ber. 29 (1911) 630] zusammengefaßt.

Chlorophyll b: $C_{55}\ H_{70}\ O_6\ N_4\ Mg$
Carotin: $C_{40}\ H_{56}$
Xanthophyll: $C_{40}\ H_{56}\ O_2$.

Danach wäre das Chlorophyll b Oxydationsprodukt von Chlorophyll a und Xanthophyll von Carotin. Doch ist die erstere Annahme noch nicht bewiesen [1]). Auch ergaben quantitative Bestimmungen der beiden Chlorophyllkomponenten ein ziemlich konstantes Verhältnis derselben im Wechsel der Tageszeiten [2]). Diese Tatsache veranlaßte WILLSTÄTTER den Gedanken eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden Körpern zu formulieren [3]).

Ähnliche Ansichten hat vor Jahren WIESNER [4]) (1874) verlautbaren lassen, entsprechend den damaligen mangelhaften Kenntnissen der chemischen Natur des Chlorophylls, jedoch nur in allgemeiner Fassung. Er erachtete es nicht für unmöglich, daß das Chlorophyll, da es sich isoliert am Lichte leicht oxydiere, innerhalb der Pflanze vermögend sei, sich den gebundenen Sauerstoff der Kohlensäure anzueignen und damit die Reduktion zu vermitteln.

Noch früher, nach eigener Angabe 1871, hat TIMIRIAZEFF [5]) die Vermutung ausgesprochen, daß Chlorophyll als chemischer Sensibilisator von den Dissociationsprodukten des Kohlendioxydes den Sauerstoff wegfange und so durch Störung des Gleichgewichtes zu weiterem Zerfall Veranlassung gebe. Er dachte dabei an die Möglichkeit einer Existenz zweier Chlorophyllmodifikationen, entsprechend dem Hämoglobin und dem Oxyhämoglobin. Damit wäre das Chlorophyll als Sauerstoffdepolarisator eingeführt, nicht unmittelbar als Reduktionsmittel.

Letzteres denkt wieder PFEFFER [6]) mit der Vorstellung, daß das Licht Chlorophyll oder einen damit in Zusammenhang stehenden Körper unter Sauerstoffentwicklung dissoziiere und daß das verbleibende Reduktionsprodukt unter Oxydation die Erzeugung organischer Substanz aus Kohlensäure und Wasser bewirke [7]).

Auf ähnlichem Boden bewegen sich die Ausführungen EULER's [8]), der dem begierig Sauerstoff aufnehmenden Carotin die Aufgabe zuerteilt, den

---

[1]) WILLSTÄTTER u. STOLL: l. c. S. 23.
[2]) Dieselben ebenda S. 109 ff. bes. 115.
[3]) Ebenda S. 25.
[4]) WIESNER: Sitzungsber. Wiener Akademie 69 I (1874) S. 385.
[5]) TIMIRIAZEFF: Proc. Royal Soc. 72 (1904) 424.
KARL KRAUS (Flora 1875 S. 268) ließ das System Leukophyll-Chlorophyll, dieses als Oxydationsprodukt von jenem ansehend, in analoger Weise eingreifen.
[6]) PFEFFER: Osmotische Untersuchungen (1877) 166 Anmerk.
[7]) Daran schließen Vorstellungen über die Wirksamkeit von Schwingungszuständen bestimmter Atomgruppen des Chlorophylls bei der Assimilation, die sich bei REINKE finden (Bot. Ber. 1 (1883) 418) und als chemisches Eingreifen des Chlorophylls angesprochen werden. Derartige Betrachtungen waren damals zeitgemäß, hatte doch NAEGELI wenige Jahre vorher seine bekannte Gärungshypothese aufgestellt (Theorie der Gärung (1879) 29).
[8]) EULER: Pflanzenchemie II/III 126; siehe auch SHIBATA: Jahrb. f. wiss. Bot. 51 (1912) 233.

[1]) TSCHIRCH: Untersuchungen über Chlorophyll (1884) 4/5. Vgl. weiterhin REINKE: Bot. Ber. 1 (1883) 419.

[2]) Es fehlte all diesen Betrachtungen damals die reelle Basis, die erst die moderne Chlorophyllchemie geliefert hat, weshalb WIESNER (l. c.) selbst von „vagen Vermutungen" spricht. Auch die zeitgenössische Kritik äußerte sich in diesem Sinne.

ASKENASY: Bot. Zeit. 33 (1875) 475.

PFEFFER: Physiologie I (I. Aufl.) (1881) 220.

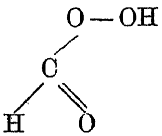
[3]) WILLSTÄTTER u. STOLL: Sitzungsber. Berl. Akad. Phys.-Math. Klasse 1915 N. XX. 337.

(Dieselben: Chem. Ber. 48 II (1915) 1540.)

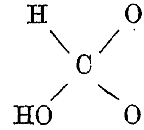
[4]) Weiteres über die Annahmen einer Bindung an Chlorophyll siehe im folgenden S. 61.

[5]) D'ANS u. Mitarbeiter: Chem. Ber. 45 II (1912) 1845 u 48 I (1915) 1136.

[6]) l. c. S. 346.



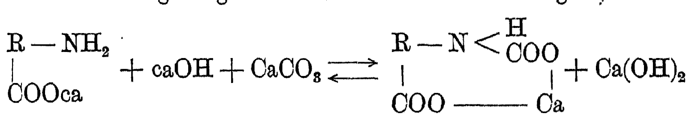
Formylhydroperoxyd



Formaldehydperoxyd

Schon mehrfach wurde über Hypothesen berichtet, die mit Peroxydauftreten rechneten. Diese sind jedoch sämtlich von der WILLSTÄTTER'schen Vorstellung um deswillen prinzipiell verschieden, weil entweder das Peroxyd bzw. die Persäure als weiterhin zerfallendes Nebenprodukt fungiert (H_2O_2, ERLENMEYER und seine Nachfolger, CO_3, BACH) oder als Hülfsmittel des Umsatzes, das nicht in das Endprodukt (PHIPSON, FINCKE) übergeht. Bei WILLSTÄTTER hingegen passiert gerade die der Assimilation unterliegende Kohlensäure das Peroxydstadium und wird durch dieses, das unter Energieaufwand entsteht, zur freiwilligen Reduktion geeignet.

An eine anders geartete Anlagerung denkt SIEGFRIED[1]) (1905). Im Anschluß an seine Entdeckung, daß Kohlensäure sich organisch mit Aminosäuren und anderen Amid-haltigen Stoffen verbindet, äußert er die Vermutung, der gleiche Prozeß leite die Kohlensäureassimilation ein und an Stelle oder neben der Frage, wie wird Kohlensäure reduziert, sei die zu setzen, wie werden Carbonsäuren reduziert?[2]) Den Mechanismus der Anlagerung beschreibt SIEGFRIED wie folgt:[3])



womit zugleich die diese ermöglichende Konstitution charakterisiert ist. Weitere Einzelheiten sind bei SIEGFRIED nachzusehen[4]). E. FISCHER[5]) hat sich diesen Vorstellungen angeschlossen[6]).

§ 10.

In wiederum ganz abweichenden Bahnen bewegen sich CRATO's[7]) (1892) Gedanken. CRATO geht von der Orthokohlensäure [$C(OH)_4$]

---

1) SIEGFRIED: Z. physiolog. Chem. 44 (1905) 85.

2) l. c. S. 96.

3) SIEGFRIED in: Ergebnisse der Physiologie 9 (1910) 334 insbes. 337.

4) Besonders in der zuletzt genannten Zusammenstellung. Über gewisse Bedenken siehe EULER: Pflanzenchemie II/III S. 120.

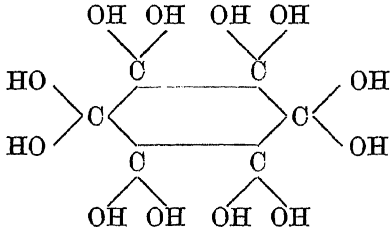
5) FISCHER: Organ. Synthese und Biologie (II. Aufl. 1912) 8. Der Vortrag wurde 1907 gehalten (Faraday-Lecture).

6) Die Vorstellungen, Anlagerung betreffend, sind im folgenden (S. 61) zusammengestellt.

7) CRATO: Bot. Ber. 10 (1892) 250.

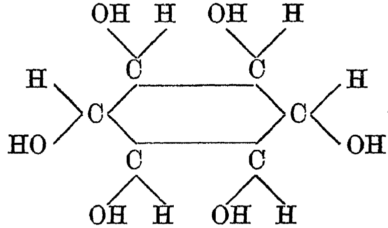
Nach LIPPMANN (Zuckerarten 1771) soll DEHÉRAIN Cyclosen (Cycliten,

aus und läßt 6 Moleküle derselben unter Austritt von 6 Hydroperoxydmolekülen sich zu einem wie folgt gebauten Stoff zusammenlagern:



[Hydrat des Hexaketonhexamethylens id est des Trichinoyls.]

Unmittelbar darauf soll das Hydroperoxyd als Reduktionsmittel, es fungiert bekanntlich gegenüber hoch oxydierten Verbindungen als solches, wirken, wodurch



Inosit oder eine diesem nahestehende Substanz entstehe. Daraus werde durch Öffnen des Ringes Hexose oder durch Wasseraustritt ein dreiwertiges Phenol (etwa Phloroglucin). Zu diesen rein konstruktiven Gedanken sei bemerkt, daß die angenommene Kondensation eines experimentellen Analogons ermangelt, sowie daß eine Beziehung des Inosits zu aliphatischen Zuckern, die CRATO's Ringöffnung voraussetzt, bisher lediglich durch die Überführbarkeit in Furol gegeben ist [1] [2]. Weite Verbreitung des i-Inosits im Pflanzenreich muß hingegen als erwiesen gelten.

Cyclohexanolen) bzw. dem Inosit eine entsprechende Rolle zuschreiben. Ich habe die von LIPPMANN nicht genannte Abhandlung DEHÉRAIN's nicht auffinden können.

[1]) Vgl. NEUBERG: Beziehungen des cyclischen Inosits zu aliphatischen Zuckern. Biochem. Z. 9 (1908) 551.

[2]) POSTERNAK (Revue générale de Bot. 12 (1900) 5 und C. R. 137 (1903) 202, 337, 439) faßt die von ihm untersuchte organische Phosphorsäureverbindung in Samen (Picea, Lupinus, Pisum und anderen) als Phosphorsäureester des Formaldehyds auf. Indem er die Ergebnisse SCHIMPER's [Bot. Z. 46 (1888) 65] über die Verteilung der Phosphorsäure in der Pflanze heranzieht, nimmt er die Entstehung diesen Esters aus naszierendem Formaldehyd in Blättern an, als ersten Schritt der Phosphorsäureassimilation (l. c. 22). Zugleich glaubt er damit den Nachweis für die Gegenwart von Formaldehyd in Blättern

Schließlich finden sich hier und dort Angaben, welche auf bestimmte Möglichkeiten aufmerksam machen, ohne jedoch nähere Ausführung an-

---

erbracht und so die BAEYER'sche Hypothese sichergestellt zu haben. Genannter Phosphorsäureester ist mit einer von WINTERSTEIN aus Senfsamen [Sinapis (Brassica) nigra] gewonnenen Substanz [Chem. Ber. 30 II (1897) 2299] identisch. Diese, WINTERSTEIN hat die Bezeichnung Phytinsäure dafür in Vorschlag gebracht [Z. physiolog. Chem. 58 (1909) 119], spaltet in Phosphorsäure und Inosit [POSTERNAK, WINTERSTEIN an den angef. Stellen]. Unter Annahme von POSTERNAK's Formel der Phytinsäure als Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 - OPO(OH)_2 \\ \vert \\ O \qquad\qquad\qquad = C_2H_8P_2O_9 \\ \vert \\ CH_2 - OPO(OH)_2 \end{array}$$

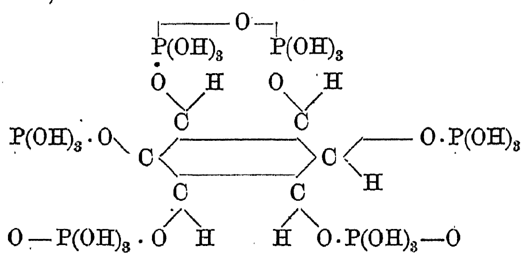
wäre diese Zerlegung mit unmittelbar anschließender Inositbildung aus dem freiwerdenden Formaldehyd wie folgt aufzufassen:

$$C_2H_8P_2O_9 + H_2O = 2H_3PO_4 + 2CH_2O;\ 6CH_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Inosit)}$$

[NEUBERG: Biochem. Z. 9 (1908) 558].

Eine analoge Inositbildung aus Formaldehyd nimmt POSTERNAK in den Blättern an und erblickt in demselben einen Reservestoff, erzeugt an Stelle von Glucose bei Überschuß von Formaldehyd.

POSTERNAK's Auffassung der Phytinsäure hat sich nicht bestätigt. Diese ist vielmehr als gepaarte Inositphosphorsäure anzusehen, in welcher der Inosit bereits vorgebildet vorhanden ist, vielleicht von dieser Struktur:



oder ähnlich [NEUBERG: Biochem. Z. 9 (1908) 558].

Dafür sprechen 1. daß bei der Spaltung durch Säuren [WINTERSTEIN: Chem. Ber. 30 II (1897) 2299] Laugen [derselbe Z. physiolog. Chem. 58 (1909) 119] und selbst Enzyme [SUZUKI, YOSHIMA u. TAKAISHI: Bull. Coll. Agricultur. Tokyo Imp. Univ. 7 (1907) 503 zit. nach NEUBERG Biochem. Z. 9 (1908) 558] Inosit als einziger organischer Spaltling auftritt, 2. daß Destillation von Phytin (Ca-Mg-Salz der Phytinsäure) mit Phosphorsäure ein Produkt liefert, das die

zustreben und ohne irgendwelche Ansprüche auf Gültigkeit zu erheben. In diesem Sinne einer bloßen Möglichkeit, die übrigens die gleiche Berechtigung besitze wie die Formaldehydhypothese, hat PFEFFER[1]) auf den Weg über Glycerin hingewiesen.

Der Literatur[2]) entnehme ich die ohne Ortsangabe gebrachte Mitteilung, daß VAN'T HOFF an eine Reversion der Zymasewirkung dachte, die dann eintrete, wenn der Kohlensäurepartiärdruck einen gewissen Grenzwert überschreite, und endoenergetisch verlaufe

$$CH_3 \cdot CH_2OH + CO_2 + \text{Zymase} + \text{Licht} \longrightarrow \text{Zucker}$$ [3]).

Zerlegt man Zymase, und damit ihren Eingriff, so wären Zwischenglieder einzuführen. In dieser Form wird die Vorstellung, der Zuckeraufbau eine Umkehrung des Abbaues, von verschiedenen Forschern vertreten[4]).

---

gleichen Eigenschaften zeigt wie Destillat aus freiem Inosit. Notorische Formaldehydester ebenso behandelt ergaben dies nicht. [NEUBERG: Biochem. Z. 9 (1908) 558 vgl. NEUBERG u. BRAHM: ebenda 5 (1907) 443 Anmerk.]

Endlich glückte CONTARDI [Atti Acc. R. dei Lincei 5. Ser. 19 I (1910) 23 zit. nach ZEMPLEN: Biochem. Handlexikon (ABDERHALDEN) II (1911) 566] die Synthese der Phytinsäure aus Inosit.

Mit der somit feststehenden Tatsache, daß der Inositring in der Phytinsäure vorgebildet ist, verlieren die Behauptungen POSTERNAK's über den vermeintlich geführten Formaldehydnachweis in Blättern, sowie über Entstehung und Rolle des Inosits den Boden. Da aber TOLLENS noch 1914 (Kohlenhydrate S. 666) sagt: „Phytin spielt vielleicht bei der Kohlenhydratbildung in Blättern eine große Rolle", sei noch zugefügt, daß NEF [Liebig's Annalen 376 (1910) S. 110 Anmerk.] die Kondensation von 6 Molekülen Oxymethylen (Formaldehyd) zu Inosit als unter experimentellen Bedingungen nicht eintretend, in Abrede stellt. Wenn NEF auch Inositbildung im Muskel (Liebig's Annalen 357 (1907) 253] im Auge hat, so verdient seine Ablehnung doch mit vermerkt zu werden.

Was POSTERNAK über die Assimilation der Phosphorsäure vorbringt, wird durch obige Ausführungen nicht berührt. Siehe EULER: Pflanzenchemie II/III. 147.

[1]) PFEFFER: Pflanzenphysiologie I 340/341.

[2]) KOHL: Bot. Ber. 24 (1906) (53). OPPENHEIMER: Fermente. 438. Nachträglich finde ich, daß VAN'T HOFF in einem Vortrage, veröffentlicht Z. f. anorgan. Chemie 18 (1898) 13, ganz im Vorübergehen eine diesbezügliche Bemerkung macht.

[3]) Eine ähnliche Gleichung bei BENRATH (Photochemie 1912 S. 191). Die Alkoholquelle könnte aber dann nicht die typische Gärung sein, sonst resultiert ein Kreislauf ohne Substanzgewinn.

[4]) Da jedoch die Phasen des Zuckerabbaues gleichfalls Gegenstand von Kontroversen, gehe ich darauf nicht weiter ein. Soweit der Aufbau an der Hand dieses Gedankens ausgemalt wurde, haben die Arbeiten früher Berücksichtigung gefunden.

Ich schließe damit die Aufzählung der Hypothesen [1]), von denen im wesentlichen nur diejenigen mitgeteilt wurden, welche den Verlauf der Reaktion darzustellen beabsichtigen. Arbeiten, die weitere Hilfsmittel des Umsatzes zum Gegenstand haben, also etwa die Anteilnahme des Plasmas, Enzymwirkung, Rolle des Chlorophylls usw. behandeln, wurden und werden in der Folge, vom Schlußkapitel abgesehen, nicht berücksichtigt. Gelegentlich wird auch sonstwo ein Eingehen auf eine oder die andere dieser, für vorliegenden Zweck, Nebenfragen unvermeidlich sein, dann soll jeweils ein kurzer historischer Überblick gegeben werden, wie das vorausgehend bereits da und dort geschah.

Kritik habe ich bisher im allgemeinen nur geübt, wenn im Folgenden die bezüglichen Gedanken nicht mehr betrachtet werden. Eine Wertschätzung nach der einen oder anderen Seite soll weder dadurch noch durch die Unterlassung ausgedrückt sein.

Kapitel II.

Allgemeines über die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung. Vorfragen.

§ 1.

Ich schicke diesem Kapitel einige allgemeine Bemerkungen voraus, die ohne den Anspruch auf Originalität zu erheben, meine Auffassung von der Lösbarkeit des behandelten Problems präzisieren sollen.

Zunächst wird es ungereimt erscheinen, daß die Aufklärung überhaupt erst auf dem Boden, also in gewissem Sinne voreingenommen von bestimmten hypothetischen Vorstellungen angestrebt wird. Der zuverlässigste Weg bestünde jedenfalls darin, unter Beiseitelassen jeglichen Vorurteils die experimentell physiologischen Daten zu ermitteln und an Hand derselben das Bild der Vorgänge im Pflanzenkörper zu entwickeln. Dieses Idealverfahren muß indes heute wie auf absehbare Zeit für das vorliegende Problem als undurchführbar bezeichnet werden. Einmal um deswillen, weil die Folge der Umsetzungen derart rasch sich abspielt [2]),

[1]) Die ziemlich unmotiviert von WIGAND geäußerte Vermutung, Gerbstoff ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate, und HARTIG's organisierter Reservestoff dürfen füglich ganz übergangen werden. [Siehe CZAPEK: Biochemie Bd. II S. 1587 ff., wie die dort zitierte Literatur besonders G. KRAUS: Grundlinien einer Physiologie des Gerbstoffes (1889)].

[2]) Die Geschwindigkeit des Umsatzes illustriert die Beobachtung, daß

daß auftretende Intermediärprodukte jederzeit nur in geringfügigen, womöglich dem analytischen Nachweis unzugänglichen Mengen vorhanden sein werden; nicht weniger, weil die übrigen verschiedenartigen neben der Kohlensäureassimilation verlaufenden und ohne Beeinträchtigung aller Vitalfunktionen nicht stillzustellenden stofflichen Veränderungen, jeden Versuch einer Deutung, welcher ohne theoretische Vorstellungen oder wenn man will ohne vorgefaßte Meinung unternommen wird, von vornherein aussichtslos erscheinen lassen. Es ist daher gewiß kein Zufall oder bloß der bequemen Nachweismethode zu danken, daß der erste Stoff, dessen Zusammenhang mit dem Assimilationsprozeß aus seiner räumlichen wie zeitlichen Lokalisation unzweifelhaft sich erweisen ließ, — die Stärke — bereits den Charakter eines Reservestoffes besitzt.

Bei dieser Sachlage bleibt, wenn anders man nicht darauf verzichten will, den Raum zwischen Kohlendioxyd und Zucker zu überbrücken, kein anderes Mittel als der Bau einer Hypothese und der Versuch, diese an Hand der Erfahrungstatsachen zu prüfen.

Mit diesen Erwägungen ist zugleich angedeutet, wie beschränkt die Grenzen dieser Prüfung sein müssen. Unumstößliche Gewißheit könnte nur erhalten werden, wenn die experimentelle Forschung Schritt für Schritt den Prozessen im Organismus zu folgen vermöchte, und dieses Verfahren wurde eben als undurchführbar gekennzeichnet. Man sieht sich daher genötigt, von vornherein auf den exakten Beweis zu verzichten und kann lediglich einen Wahrscheinlichkeitsbeweis anstreben. Aus diesen Erwägungen ergibt sich eine resignierende Folgerung. Es wird nicht mit Gewißheit gesagt werden können, daß das Geschehen in der Pflanze sich tatsächlich im Sinne der aufgestellten Schemen vollzieht [1]). Alles was erwartet werden darf, ist eine größere oder geringere Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit einer oder der anderen der Hypothesen. Damit haftet unleugbar, und das gilt uneingeschränkt, den ganzen Vorstellungen etwas sozusagen Temporäres an. Der Gedanke mag nicht erfreulich sein, man wird trotzdem gezwungen sein, sich mit ihm vertraut zu machen und mit ihm abzufinden, um nicht einem Fehler zum Opfer zu fallen, vor dem Pfeffer mit folgenden Worten

---

in entstärkter Spirogyra fünf Minuten nach Eintritt der Belichtung Stärke erkennbar wird.

G. Kraus: [Jahrb. f. wiss. Bot. 7 (1869/70) 518 (Spirogyra, Sonne 5 Min. Funaria, Elodea 1—2 Stunden). Ähnlich schon früher Famintzin: Ebenda 6 (1867/68) 34 mit etwas längeren Zeiten, bedingt wohl durch das schwächere Licht der von ihm benutzten künstlichen Lichtquelle (Cerasinlampe). Vgl. auch Böhm: Wiener Akademie Math. Nat. Klasse 69 I (1874) 163 und 73 I (1876) 39 und Godlewski: Krakauer Akademie zit. nach Bot. Jahresber. 1875 S. 788.

[1]) Eine wiederholt geäußerte Wahrheit, so um zwei zeitliche Extreme zu nennen, von Baeyer [Chem. Ber. 3 (1870) 68] u. Parnas [Naturwissenschaften I (1913) 819.

warnt:[1]) „Zudem bleibt es eine generell zu rügende methodische Verirrung, wenn dem in seiner Weise wirtschaftenden Organismus schlechthin vorgeschrieben und zugemutet wird, einen Weg zu gehen und eine Methode zu benutzen, die dem Menschen unter dem Eindruck des derzeitigen chemischen und physikalischen Wissens plausibel erscheint."

Aus dem Charakter des Wahrscheinlichkeitsbeweises ergibt sich unmittelbar Folgendes. Eine einzelne Tatsache wird unter keinen Umständen für ihn genügen, sondern er basiert auf vielen und gewinnt mit der Zahl der zu seinen Gunsten sprechenden Beobachtungen; wird aber im Gegensatz dazu durch eine einzige widerstreitende Erfahrung umgestoßen. Damit ist die Methode der Prüfung vorgezeichnet, Sammlung der günstigen Tatsachen und Nachweis des Fehlens von widersprechenden.

Als Beweismaterial in diesem Sinne kommen nach dem heutigen Wissensstande die reine Chemie wie die Physiologie in Frage und neben diesen und gewissermaßen zwischen ihnen stehend die analytische Untersuchung der Pflanze[2]).

Die Gründe für oder gegen, die diesen Gebieten entnommen werden können, sind nicht gleichwertig. Unbedingt zu verwerfen ist eine Hypothese, die den Gesetzen der Chemie widerstreitet, ebenso energisch muß aber auch eine solche zurückgewiesen werden, die sich mit den Erfahrungen der experimentellen Physiologie nicht vereinbaren läßt. Dagegen werden Folgerungen, die etwa aus einer gelungenen Durchführung der angenommenen Reaktionskette in vitro gezogen werden, nur sehr bedingte Beweiskraft beanspruchen dürfen und ähnlich Schlüsse, die aus der Wirkung eines der supponierten Zwischenprodukte auf die lebende Pflanze sich herleiten. Im Gegensatz zur reinen Chemie und zur Physiologie wird die analytische Untersuchung nicht zur Ablehnung einer Hypothese führen, auch dann nicht, wenn der Nachweis des geforderten Stoffes sich nicht erbringen läßt. Die Gründe dafür sind oben angedeutet und werden später ausführlich dargelegt werden. Selbst der gelungene Nachweis eines der hypothetischen Zwischenprodukte in der Pflanze besagt zunächst nicht allzu viel. Wohl aber kann derselbe eine tiefere Bedeutung dann erlangen, wenn er nach physiologischen Gesichtspunkten erfolgt, d. h. wenn aus der räumlichen und bei wechselnden Außenbedingungen zeitlichen Lokalisation des fraglichen Stoffes ein Zusammenhang desselben mit der Assimilationstätigkeit sich erschließen

[1]) Pflanzenphysiologie: 339.

[2]) Die analytische Untersuchung ließe sich in makroskopische und mikroskopische unterteilen. Doch sollen beide Zweige in der Folge gemeinsam behandelt werden, da eine Scheidung zu unnötigen Wiederholungen führen würde. Auch hat die Mikroskopie, abgesehen von der fundamentalen Entdeckung der Stärkebildung im belichteten Chlorophyllkorn, relativ wenig für meine Darstellung Verwertbares geleistet.

oder wenigstens wahrscheinlich machen läßt. Es nähert sich dann diese Methode, als Stichprobe gedacht, dem oben skizzierten Idealverfahren. Natürlich muß der Nachweis chemisch einwandfrei geführt sein. Häufig genug finden sich Vorstöße gegen diese selbstverständliche Forderung, was wohl am besten durch die Tatsache illustriert wird, daß selbst der vielgesuchte Formaldehyd bis heute noch nicht in unbestreitbarer Weise in der grünen Pflanze festgestellt wurde, trotz der wiederholten Proklamation dieser Entdeckung [1]).

Übrigens ist nicht jeder der vorgetragenen Gedanken heute einer experimentellen Prüfung, wäre es auch nur in einer der erwähnten Richtungen, zugänglich. Das gilt insbesondere für Betrachtungen, die sich allzusehr ins konstruktive Ausmalen von Einzelheiten einlassen oder schematisch mit Formelbildern unbestimmter bzw. unbekannter Verbindungen arbeiten. Mit dem Fehlen der Prüfungsmöglichkeit entfällt für meine weitere Darstellung, die gerade eine Untersuchung der experimentellen Grundlagen zum Gegenstand hat, die Notwendigkeit wie die Möglichkeit einer Berücksichtigung.

Einzelheiten und, soweit dies erforderlich scheint, Gründe für obige Darlegungen finden sich in den folgenden Abschnitten [2]). Vor Eintritt in die spezielle Betrachtung sind jedoch einige prinzipielle Fragen zu erörtern.

§ 2.

Die angeführten Hypothesen und meine Darstellung soll sich, wie erwähnt, dem anschließen, halten ihre Aufgabe für erfüllt, wenn sie die Aufbaureaktionen bis zu Hexosen durchgeführt haben. Diese Grenze, Hexosen, ist zunächst nach beiden Seiten willkürlich oder durch Zweckmäßigkeitsgründe vorgeschrieben. Denn logischerweise wird man mit REINKE [3]) als erstes Assimilationsprodukt einen Stoff zu bezeichnen haben, der, mit höherem Energiegehalt ausgerüstet als Kohlensäure, unmittelbar aus dieser entsteht. Da aber dieser Stoff unter den Gesuchten sich befindet, erscheint es angemessen, den Chemismus bis zu einer Substanz zu verfolgen, die wenngleich erst im weiteren Verlauf der Umsetzungen gebildet, nachweislich in größeren Mengen in assimilierenden Organen vorhanden ist. Eine derartige Substanz liegt nach der grundlegenden Entdeckung von SACHS [4]) in der Stärke vor, die

---

[1]) Siehe S. 93 ff.

[2]) In diesem Zusammenhang dürfte die Tatsache interessieren, daß fast sämtliche Hypothesen der Chemie entstammen. Eine Ausnahme bildet wohl die LIEBIG's, welche mit auf der erfahrungsgemäß weiten Verbreitung der Pflanzensäuren basiert.

[3]) REINKE: Göttinger Untersuch. II. (1881) 88.

[4]) SACHS: Bot. Z. 20 (1862) 368. (Ges. Abhandl. I. S. 332. Der Passus über Zwischenglieder daselbst S. 339.) Ferner Experimentalphysiologie (1865) 327, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie S. 310.

von diesem bekanntlich als erstes sichtbares Produkt der Assimilation angesprochen wurde. Allerdings ließ SACHS die Frage nach möglichen Zwischengliedern ausdrücklich offen, nahm indessen an, daß die ganze Menge des aufgenommenen Kohlendioxydes — in Stärkeblättern — zuerst in Stärke übergeführt und erst von dieser aus anderweitig nutzbar gemacht werde [1]). Theoretische Erwägungen nicht minder wie experimentelle Befunde haben später zu der heute herrschenden Auffassung geführt, daß auch die Chloroplastenstärke nichts anderes sei als transitorisches Reservematerial, kondensiert aus vorausgehend gebildetem Zucker [2]). Diese Kondensation soll sich nur dann vollziehen, wenn

---

1) Vorlesungen über Pflanzenphysiologie (1887) 302 u. 318.

2) Diese Auffassung wurde zuerst von französischen Forschern [BOUSSINGAULT, MER, DEHÉRAIN zit. nach PRINGSHEIM: Ges. Abhandlungen IV. 364 bzw. Jahrb. wiss. Bot. 13 (1882) 441] vorgebracht. In Deutschland haben dieselbe REINKE [Lehrbuch allgem. Bot. (1880) 472 u. 481, Göttinger Untersuchungen II (1881) 189 und III (1883) 71; Bot. Z. 40 (1882) 296] und BÖHM [Bot. Z. 41 (1883) 51/52] vertreten, während NÄGELI [Bot. Z. 39 (1881) 665/666 Anmerk., vielleicht auch Münchner Akademie XI (1881) 423 zit. nach PRINGSHEIM: Ges. Abhandlungen IV. S. 378 Anmerk.] sich mehr gelegentlich in gleichem Sinne äußerte. PFEFFER spricht in der 1. Aufl. seiner Physiologie [(1881) 194] vom Vorausgehen eines Zuckers als von einer Möglichkeit, die mit keiner Tatsache im Widerspruch stehe. 1885 trat SCHIMPER [Bot. Z. 43 (1885) 779 insbes. 787] nachdrücklich für ein Vorausgehen der Glucose ein, und seiner Arbeit ist die allgemeine Anerkennung dieser Auffassung in Deutschland zuzuschreiben, wie zeitgenössische Stimmen (z. B. BOKORNY: Habilitationsschrift, Erlangen 1889 S. 8/9) bezeugen. A. MEYER blieb bei der Meinung, daß je nach der inneren Konstellation bald direkt Stärke bald direkt Zucker gebildet werde [Bot. Z. 43 (1885) 505 und 44 (1886) 147, 148]. Man wird also behaupten dürfen, daß die oben angenommene Erkenntnis sich ziemlich langsam Bahn brach. Das erhellt auch daraus, daß z. B. CZAPEK das Verdienst dafür SCHIMPER zuschreibt, wogegen BROWN und MORRIS [Journ. Chem. Soc. 63 (1893) 604] irrtümlich MEYER nennen. Diese Autoren betonen selbst nochmals den Charakter der Stärke als Reservestoff.

Es ist nicht ganz leicht aus der z. T. lebhaft geführten Kontroverse ein scharfes Bild des Entwicklungsganges zu gewinnen, zumal richtige Anschauungen zwischen falsche und zwischen unklar Dargestelltes eingestreut sind. An der Hand unserer heutigen Kenntnisse ließe sich das Zutreffende heraussondern und damit die Priorität verschieben. Doch wäre dadurch der Geschichte der Wissenschaft nicht gedient. Diese Erwägungen waren für mich Veranlassung, die älteren Publikationen BÖHM's nicht aufzuführen. Aus dem gleichen Grunde habe ich PRINGSHEIM trotz mancher zutreffender Bemerkung nicht genannt. Dagegen verdient

die Zuckerkonzentration [1]) einen bestimmten, aber nach Spezies, Organ und sonstigen inneren und ebenso äußeren Bedingungen variierenden Wert erreicht [2]). Als Niederlage für Überschüsse scheidet folglich die Stärke aus und die Grenze darf zu den Zuckern rückverlegt werden. Unter diesen werden in obigem Sinne, d. h. als in größeren Mengen in assimilierenden Organen anzutreffende Stoffe, nur Hexosen und Disaccharide, speziell d-Glucose bzw. d-Fructose und Rohrzucker, in Betracht kommen. Daneben bleibt höchstens die Möglichkeit zu erörtern, ob nicht Pentosen neben diesen als unmittelbare Produkte der Assimilation entstehen.

§ 3.

Diese Frage — Parallelbildung geringer Pentosenmengen als Material zur Pentosansynthese — hat wiederholt die experimentelle Forschung beschäftigt. Sie wird hin und wieder als nicht endgültig entschieden angesprochen, in der Regel jedoch verneint. Zunächst muß bezweifelt werden, ob freie Pentosen überhaupt in nachweisbaren Quantitäten in der Pflanze anzutreffen sind [3]), sichergestellt [4]) sind nur ihre Derivate, Pentosane, Methylpentosen (Fucose bei Fucus), Methylpentosane und Glykoside der Methylpentosen [5]). Experimentell fand DE CHALMOT [6]) untertags eher eine Abnahme der absoluten Pentosanmenge (Eichen und Maisblätter) oder eine Zunahme (Tropaeolum), welche die Fehlergrenze der Methodik

hervorgehoben zu werden, daß BÖHM als erster Stärkebildung durch Zuckerzufuhr von außen erzielte.

Heute scheint eine Begründung des Standpunktes, Chloroplastenstärke Reservestoff, überflüssig. Ich verweise auf EULER: Pflanzenchemie II/III. S. 123, CZAPEK: Biochemie I. 662, JOST: Physiologie S. 126, und andere.

Bezüglich der von einigen der vorstehend genannten Autoren gemachten Beschränkung auf bestimmte Zuckerarten siehe im folgenden S. 41 ff., besonders S. 47.

[1]) Richtiger muß es heißen die Konzentration eines Zuckers, doch kann nicht mit Gewißheit gesagt werden, welcher der maßgebende ist. Glucose scheint immerhin am wahrsheinlichsten (siehe S. 49).

[2]) Siehe im folgenden S. 117; auch die dort (A 3) zitierte Arbeit LUNDGARD's.

[3]) DE CHALMOT: Am. Chem. Journ. 15 (1893) 21; Chem. Ber. 27 III (1894) 2722 gibt geringe Mengen an. Vgl. auch DAVIS, DAISH u. SAWYER: Bot. C. B. 132 (1916 II) 60.

[4]) Die Bestimmungen sind vielfach mehrdeutig, da man sich meist auf die indirekte Furolmethode verließ, andere in der Pflanze vorhandene Stoffe aber gleichfalls Furol entwickeln. Siehe dazu LIPPMANN: Zuckerarten 43; TOLLENS: Kohlenhydrate 139 und 476, endlich CZAPEK: Biochemie II 268 und die an diesen Stellen zit. Literatur, besonders die Abhandlungen von CROSS u. Mitarbeitern.

[5]) Lit. über Methylpentosen und Derivate bei TOLLENS: Kohlenhydrate 146 und 476; BRAT: Biochem. C. B. 1 (1902) 147; ABDERHALDEN's Handlexikon II (1911) 301 und VIII (1914) 115.

[6]) DE CHALMOT: Am. Chem. Soc. Journ. 15 (1893) 618; Am. Chem. Journ. 15 (1893) 21 u. 16 (1894) 227.

(Furolbestimmung) nicht überschritt. Ebensowenig konnten TOLLENS und TUCKER[1]) Unterschiede zwischen Material, das zur Tag- und solchem, das zur Nachtzeit geerntet wurde, feststellen. RAVENNA[2]) berichtete für den absoluten Pentosangehalt — der prozentische schwankte unregelmäßig — über eine Tendenz zur Zunahme bei Belichtung. Doch ließ sich der gleiche Erfolg — Steigerung — durch Zuckerzufuhr zu isolierten, verdunkelten Blättern erzielen, wogegen Verhinderung der Assimilation bei Abwesenheit von Zucker Abnahme bewirkte. Endlich war bei im Dunkeln keimenden Gramineensamen eine Zunahme des Pentosangehaltes zu konstatieren[3]).

Übereinstimmend[4]) kommen daher die genannten Autoren[5]) zum Schluß, daß die Pentosane bzw. die Pentosen als ihre Stammkörper von Hexosen herzuleiten seien resp. nehmen Pentosanbildung durch Oxydation von Hexosen unter Abspaltung von Kohlen- oder Ameisensäure an.[6]) Doch bestehen für TOLLENS anscheinend gewisse Bedenken, wenigstens lese ich in seinem Handbuche die Bemerkung, daß eine direkte Pentosen- bzw. Pensosanentstehung bei der Assimilation zwar unwahrscheinlich sei, die Angelegenheit indes noch der endgültigen Aufklärung bedürfe.

Von chemischen Betrachtungen geleitet, hat im Gegensatz zu diesen allen NEF[7]) behauptet, daß Pentosen in der Natur niemals durch Abbau aus Hexosen, sondern stets durch direkten Aufbau (aus Formaldehyd + Aldo-Diose bzw. Diose + Glycerinaldehyd) entstünden. Doch hält auch NEF die Pentosen nicht für Vorstufen der Hexosen, sondern er bestreitet im Gegenteil den Übergang von jenen in diese, etwa durch Zutritt von Formaldehyd, und erblickt das Material zur Hexosenbildung ausschließlich in Aldehydalkoholen von niedererem Molekulargewicht[8]).

Ich halte mich unter diesen Umständen für berechtigt, in den folgenden Darstellungen von Pentosen abzusehen. Wer indes den selbst bei vorsichtigster Betrachtung als unwahrscheinlich[9]) gekennzeichneten Fall einer direkten Pentosensynthese annehmen will, hätte nicht mehr als eine unwesentliche Teilreaktion zu berücksichtigen, der ein geringer Prozentsatz

---

[1]) TOLLENS u. TUCKER: Journ. f. Landwirtschaft 48 (1900) 39 zit. nach NEUBERG: Ergeb. d. Physiologie 3 I (1904) 424.

[2]) RAVENNA: Gaz. chim. ital. 41 II (1911) 115 und dasselbe in zwei Stücken: Atti R. Accad. d. Lincei V. Ser. 18 II (1909) 177 mit CERESER und 19 II (1910) 202 mit MONTANARI.

[3]) DE CHALMOT: Chem. Ber. 27 III (1894) 2722/23.

[4]) DE CHALMOT: Pentosen nicht direkt bei Assimilation gebildet oder doch nur in so geringen Mengen, daß damit der Pentosangehalt nicht zu erklären.

[5]) Ebenso andere nicht erwähnte, z. B. E. FISCHER: Chem. Ber. 27 III (1904) 3230; DAVIS, DAISH u. SAWYER: Bot. Centrbl. 132 (1916 II) 60.

[6]) TOLLENS: Kohlenhydrate 105/106; DE CHALMOT an der zuletzt angeführten Stelle. Vgl. ferner CROSS, BEVAN u. SMITH: Chem. News 73, 228 und 74, 177 sowie die Bemerkungen NEUBERG's (Ergeb. d. Physiologie 3 I (1903) 425. Nach diesem sind CROSS, BEVAN u. SMITH zitiert.

[7]) NEF: Liebig's Annalen 376 (1910) 7.

[8]) LÖB u. PULVERMACHER: Biochem. Z. 23 (1910) 10 insbes. 26 halten indes Hexosenaufbau aus Pentose + Formaldehyd für möglich.

[9]) Zum gleichen Ergebnis kommt NEUBERG in der mehrfach zitirten Arbeit S. 425.

der verarbeiteten Kohlensäure unterläge. Dazu wäre das im folgenden (S. 57) Ausgeführte nachzusehen, wo eine entsprechende Sachlage zu verzeichnen ist.

§ 4.

Somit bleiben die Hexosen und die von ihnen abgeleiteten Disaccharide. Aus theoretisch-chemischen Gründen wird man geneigt sein, die ersteren voran zu stellen und in ihnen das Material zur Bildung der letzteren zu suchen. Diese nächstliegende und heute vorherrschende [1]) Meinung ist jedoch noch nicht genügend verifiziert. Im Gegenteil, es fehlt bis in die jüngste Zeit nicht an Stimmen, die ein Disaccharid, Rohrzucker zumeist, als Primärprodukt ansprechen, und das nicht etwa im Sinne eines Zwischengliedes zwischen Hexosen und Stärke [2]), sondern ausdrücklich als Primärprodukt den Hexosen, Glucose und Fructose vorausgehend. So lautet mit aller Deutlichkeit die Angabe von Brown und Morris [3]), die selbst ihr Resultat als überraschend bezeichnen. Dieselbe Reihenfolge des Auftretens setzt Went [4]) voraus. Ebenso erblickt Perrey [5]) in Rohrzucker — richtiger nicht direkt reduzierenden Zuckern — das erste Produkt, aus dem durch Hydrolyse Glucose — reduzierende Zucker — entstünden. Den gleichen Standpunkt scheint Girard [6]) zu vertreten. Auch Davis u. Sawyer [7]) äußerten sich erst in diesem Jahre (1916) dahin, daß Rohrzucker wahrscheinlich der erste im Blatt (Kartoffel) gebildete Zucker sei.

Für andere Autoren trifft allerdings obige Deutung, Disaccharid Mittelglied zwischen Hexose und Stärke, zu, oder die Äußerungen sind reservierter und die Stellungnahme ist mehr verklauseliert als dies die referierende Literatur erkennen läßt. So nennt Lippmann [8]) Kastle und Clark [9]) als Anhänger der Rohrzuckerhypothese, diese Autoren sind das aber nur in dem Sinne, daß sie Rohrzucker der Stärke vorausgehend denken. Den Rohrzucker selbst deuten sie als transitorisches Reservematerial, kondensiert aus primär gebildeten Hexosen. In gleichem Sinne hat sich früher (1889) Marcacci [10]) ausgesprochen. Parkin [11]), von Armstrong [12]) als Vertreter der Disaccharidhypothese bezeichnet, drückt

[1]) Vgl. z. B. Jost: Physiologie 130.
[2]) Czapek: Biochem. I. 622.
[3]) Brown u. Morris: Journ. Chem. Soc. 63 (1893) 604 insbes. 669.
[4]) Went: Jahrb. f. wiss. Bot. 31 (1898) 323.
[5]) Perrey: C. R. 94 (1882) 1124.
[6]) Girard: C. R. 97 (1883) 1305.
[7]) Davis u. Sawyer: Bot. Centrbl. 132 (1916) 60.
[8]) Lippmann: Zuckerarten 1769.
[9]) Kastle u. Clark: Amer. Chem. Journ. 30 (1903) 422.
[10]) Wenigstens nach einem Referat von Solla: Bot. Jahresber. (1889) 26.
[11]) Parkin: Biochemical. Journ. 6 (1911) 1.
[12]) Armstrong: Zuckerarten 107.

sich wenigstens nach einem Referat im biochemischen Centralblatt[1]) sehr reserviert aus und erachtet ein abschließendes Urteil zurzeit für unmöglich. Ähnliche Erwägungen finden sich bei LINDET[2]); doch glaube ich aus seinen Worten ein gewisses Hinneigen zur Annahme eines Vorausgehens von Rohrzucker herauslesen zu dürfen.

Diese Unsicherheit ist in erster Linie, doch nicht ausschließlich, bedingt und verständlich durch die Unzulänglichkeit der Methoden zur quantitativen Bestimmung von Einzelzuckern in Mischungen. Denn abgesehen von einigen wenigen Kombinationen — und diesen nur innerhalb eines begrenzten Rahmens von Konzentration und gegenseitigem Verhältnis — ergeben sich ungenaue Resultate selbst dann, wenn bezüglich der qualitativen Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials Zweifel nicht bestehen. Wenn letztere Voraussetzung nicht erfüllt ist, muß es ungewiß bleiben, ob die für die Berechnung der durchgängig mit indirekten Methoden — Kupferreduktion und Polarisation — gewonnenen Analysenresultate angenommenen Zucker, wirklich alle, und das primär, und wiederum allein vorhanden waren, oder ob sie erst durch die Behandlung aus größeren Komplexen abgespalten wurden oder von sonstigen nicht berücksichtigten Zuckern bzw. anderen reduzierenden oder optisch aktiven Stoffen begleitet waren.

Zu diesen methodischen Schwierigkeiten treten diejenigen, welche sich einer zureichenden Interpretation der Befunde entgegenstellen. Darüber sind im folgenden einige Andeutungen gegeben; auch das zu Eingang des vierten Kapitels Ausgeführte kann mutatis mutandis hier Anwendung finden[3]).

Einige Beispiele mögen das Gesagte belegen, besonders die durch unvollkommene Methodik bedingten Unsicherheiten beleuchten.

G e n e r e l l ist zu bedenken, daß das Untersuchungsobjekt, d. h. das lebende, in organischer Verbindung mit der Pflanze assimilierende Blatt eine Fülle verschiedener zum Teil wenig oder nicht bekannter Stoffe enthält, über deren quantitative Beziehungen wir demgemäß noch weit unvollkommener unterrichtet sind. Hinzu kommt, daß die Kohlenhydrate bei ihren gegenseitigen nahen chemischen Beziehungen, welche die berührten analytischen Schwierigkeiten verursachen, durch die lebende Pflanze, durch deren Enzyme und in bestimmter Richtung, Hydrolyse, ebenso durch anderweitige chemische Einwirkungen, leicht ineinander übergeführt werden können. Daraus folgt, daß die Fehlermöglichkeiten mit dem Augenblick der Ernte beginnen, die sämtlichen vorbereitenden Maßnahmen, wie Töten, Trocknen, Extrahieren, Ausfällen von Beimengungen und sonstige Reinigungsverfahren begleiten, um schließlich das Endresultat in nicht kontrollierbarer Weise zu beeinflussen.

[1]) Centralblatt für Biochemie und Biophysik 12 (1911/12) 588.

[2]) LINDET: Annales agronomiques 26 (1900) 103.

[3]) Vgl. dazu die Ausführungen JOST's (Physiologie 130) bei Besprechung der Resultate von BROWN u. MORRIS.

Im einzelnen wird z. B. Maltose von verschiedenen Autoren für Blätter in recht ungleichen Mengen angegeben. LINDET[1]) fand, nach CLERGET's Methode, davon nie über 4 % des Hexosengehaltes (Rübenblätter). Er wie im Anschluß an ihn RUHLAND[2]) vernachlässigen daher die Maltose ganz. Doch hat CAMPBELL[3]) für die gleiche Pflanze höhere Zahlen, $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ der Hexosen[4]), BROWN u. MORRIS[5]) endlich, mit Tropaeolum arbeitend, finden die Hälfte bis ein Vielfaches der Hexosenmenge. Dabei haben diese Forscher die Gegenwart der Maltose durch Isolierung des Maltosephenylosazons $[C_{12}H_{20}O_9 : (N_2H \cdot C_6H_5)_2]$ und Identifikation desselben durch quantitative Stickstoffbestimmung erwiesen und diesen Befund durch Messung der Zunahme des Kupferreduktionsvermögens nach Maltasebehandlung kontrolliert. Nunmehr machen DAVIS und SAWYER[6]) gegen BROWN und MORRIS geltend, daß die von diesen gefundene Maltose erst während der Behandlung entstanden sei. Es werde nämlich bei dem Trocknungsverfahren von BROWN und MORRIS die Maltase früher zerstört als die Diastase. Diese baue also noch zu einer Zeit Stärke zu Maltose ab, zu der die sonst erfolgende weitere Hydrolyse der letzteren nicht mehr möglich sei. Daraus resultiere die der lebenden Pflanze fremde Ansammlung von Maltose. DAVIS und SAWYER erhielten bei sofortigem Verbringen der Blätter (Kartoffel) in ammoniakhaltigen Alkohol keine Maltose[7]). Diese Auslegung kann zutreffen, doch hat CAMPBELL anders gearbeitet als BROWN und MORRIS und findet wie diese Maltose. Persönlich möchte ich die gelegentliche vielleicht selbst periodische Gegenwart dieses Stärkeabbauproduktes in Blättern für wahrscheinlich halten und nach Analogie anderer Fälle eines simultanen Vorkommens von Enzym und Substrat in der Anwesenheit von Maltase keinen Gegenbeweis erblicken[8]).

Wie dem nun sei, unleugbar bestehen Unsicherheiten bezüglich des Vorkommens und der Quantität der Maltose, die sich bei den gebräuchlichen und mangels besserer nicht zu ersetzenden Untersuchungsverfahren auf die Bestimmung der übrigen Zucker übertragen werden. Denn Maltose reduziert und dreht. Beide Wirkungen erfahren durch die Hydrolyse eine Änderung. Das Weitere ist leicht auszudenken.

Nicht weniger Bedenken flößen viele der Rohrzuckerbestimmungen ein, bei denen in der Regel derart verfahren wurde, daß aus der Zunahme des Reduktionsvermögens nach erfolgter Inversion die Saccharosenmenge errechnet wurde. Denn da im Blatte neben Rohrzucker andere Stoffe zu gewärtigen sind, die gleichfalls bei Hydrolyse reduzierende Produkte liefern oder in Komponenten zerfallen, deren Reduktionsvermögen in Summe von dem der Muttersubstanz abweicht, muß Sorge getragen werden, daß möglichst bei unverändertem Rest allein der Rohrzucker gespalten werde. Je spezifischer also das angewandte Verfahren erscheint, um so mehr Vertrauen

[1]) LINDET: Annal. agronom. 26 (1900) 104. Anmerk.
[2]) RUHLAND: Jahrb. f. wiss. Bot. 50 (1911) 200.
[3]) CAMPBELL: Journ. Agricult. Science 6 (1912) 248.
[4]) Je nach Tageszeit und Wachstumsbedingungen.
[5]) BROWN u. MORRIS: Journ. Chem. Soc. 63 (1893) 661.
[6]) DAVIS u. SAWYER: Bot. Centrbl. 132 (1916 II) 60.
[7]) Siehe ferner: DAVIS, DAISH u. SAWYER: ebenda S. 59.
[8]) Wie das z. B. EULER (Pflanzenchemie I. 52) tut. CZAPEK (Biochem. I. 522) spricht von weiter Verbreitung der Maltose. LIPPMANN (Zuckerarten 1439) berichtet von ähnlichen Kontroversen über Maltosevorkommen im Malz.

wird es verdienen. In dieser Beziehung ist die Behandlung mit Invertase [1]) allen anderen Methoden vorzuziehen, da dies Enzym, am Fructoserest angreifend [2]), der aufgestellten Forderung am besten genügt.

Weniger vertrauenswürdig scheint die Verwendung verdünnter Säuren als Katalysatoren. Denn obgleich die Widerstandsfähigkeit gegen deren Einwirkung in verschiedenem Grade ausgebildet ist, wird es doch schwierig sein, die Reaktion derart zu leiten, daß der Rohrzucker restlos invertiert ist, ehe einer der begleitenden Stoffe irgendwie affiziert wurde [3]).

In vielen Fällen bedeutet die Messung des Drehungsvermögens eine wirksame Kontrolle. Doch muß man sich hüten, dieses Verfahren jederzeit als Kontrolle anzusehen. Das gegenseitige Verhältnis von Glucose und Fructose wird z. B. allein durch die optische Untersuchung bestimmt, nachdem die Gesamtmenge der direkt reduzierenden Zucker durch Messung der Kupferreduktion ermittelt ist. Sind außer den beiden genannten Hexosen andere aktive Substanzen vorhanden und durch die Vorbehandlung nicht völlig entfernt, so muß die Berechnung falsche

[1]) Das Invertaseverfahren hat mehrfach Anwendung gefunden. Meines Wissens empfahl und benutzte dasselbe zuerst KJELDAHL (Med. fra. Carlsberg Labor. I (1881) 190 des franz. Anhanges]. Ihm folgte O. SULLIVAN [z. B. Journ. Chem. Soc. 49 (1886) 58], ferner BROWN u. MORRIS [ebenda 63 (1893) 604]. BOURQUELOT, der die Methode mit guten Einzelvorschriften ausstattete, irrte daher, wenn er glaubte, sie als neu einzuführen [Archiv d. Pharmacie 245 (1907) 164]. Auch an die Möglichkeit einer Übertragung in die mikrochemische Analyse dachte bereits KJELDAHL, versucht hat er dieselbe nicht. Dies tat CZAPEK [Sitzungsber. Wiener Akad. Math. Nat. Klasse 106 (1897)] und sein Schüler HOFFMEISTER (Jahrb. f. wiss. Bot. 31 (1897) 688]. Wenn letzterer behauptet, Invertase hydrolysiere auch Maltose, so beweist dies, daß sein Präparat, aus Hefe, maltasehaltig war.

[2]) Obiger Annahme entsprechend löst die Invertase auch aus den Trisacchariden, Gentianose, Melicitose und Raffinose, die Fructose und soll Laevulin völlig in diese überführen. (LIPPMANN: Zuckerarten 802; KJELDAHL an der in vorstehender Anmerk. angeführten Stelle, dort für Laevulin der ältere Name Synanthrose.) Doch dürften diese und auch andere unbekannte Stoffe nur selten Fehler bedingen. [BOURQUELOT und Genossen Archiv d. Pharmacie 245 (1907).] Immerhin fanden BOURQUELOT und Mitarbeiter bei einigen Blattarten nach Invertasebehandlung Zunahme des Kupferreduktionsvermögens, die nach der gleichzeitig gemessenen Änderung der optischen Drehung nicht restlos auf Rohrzuckerinversion zurückgeführt werden konnte.

Die der Invertase gleichfalls eigentümliche Fähigkeit zur Zerlegung von α-Methylfructosiden ist hier belanglos.

[3]) Wenn mit Maltose allein zu rechnen ist, genügt das Verfahren von CLERGET (LIPPMANN: Zuckerarten 1500). Eine Aufzählung der außer Zuckerarten als Fehlerquelle in obigem Sinne in Betracht kommenden Stoffe würde hier zu weit führen, zumal es von der Vorbehandlung abhängt, welche derselben berücksichtigt werden müssen. Als seltener genannt seien Gerbstoffe erwähnt [ZELLNER: M. f. Chem. 34 (1913) 311].

Außer unerwünschten Hydrolysen sind Zersetzungen durch die Säure zu befürchten. Besonders Fructose soll in dieser Beziehnng empfindlich sein. (TOLLENS: Kohlenhydrate 398. KJELDAHL a. a. O. hebt die leichte Beeinflussung des Drehungsvermögens der Fructose hervor.)

Vorstellungen zeitigen [1]). Derartige Überlegungen führten DAVIS [2]) zur Ansicht, beide Hexosen seien jederzeit in äquivalenten Mengen — als Invertzucker — in den Blättern vorhanden und die vermeintlichen Ausnahmen von dieser Regel seien durch die Gegenwart optisch aktiver Verunreinigungen bedingt, deren Menge während der Tagesperiode in regelmäßiger Weise schwanke [3]).

Das mag hinreichen, um zu zeigen, mit wie weitgehender Vorsicht die lediglich mit Hilfe indirekter und in keiner Weise streng spezifischer Arbeitsweise erhaltenen Resultate aufzunehmen sind, wenn komplizierte und wenig bekannnte Stoffgemische, wie sie in Blättern gegeben sind, vorliegen. Zugleich leuchtet ein, daß die Wertung einschlägiger Arbeiten nur bei erschöpfender Beschreibung der Methodik möglich ist. Referate, auch Autorreferate, wie etwa die Mitteilungen in den Comptes rendus, sind daher nur in Ausnahmefällen benutzbar [4]).

Bei dieser Sachlage verdienen die Bestrebungen Beachtung, welche die Isolierung von Zuckern in Substanz aus assimilierenden Organen bezwecken, selbst dann wenn es sich um solche handelt, deren Anwesenheit daselbst mit an Gewißheit grenzender Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf [5]). Ich erwähne einige Befunde: Glucose und Fructose wurden im Weinlaubextrakt (Erntezeit September) von DELEANO [6]) nach NEUBERG's Methode [7]) getrennt und als Methyl-Phenyl-Hydrazon [8]) bzw. als Methyl-Phenyl-Osazon [8]) identifiziert.

Nicht weniger sorgsam wurde von BROWN und MORRIS Maltose nach-

[1]) Das Gleiche ist der Fall, wenn bei der Kupferreduktion andere nicht berücksichtigte Stoffe mitwirken.

Einige der von CURTIUS u. FRANZEN aufgefundenen flüchtigen Blattbestandteile wirken reduzierend (Ameisensänre, Aldehyde) und z. T. auch auf FEHLING'sche Lösung. Doch werden diese bei ihrer Flüchtigkeit in der Regel durch die Behandlung entfernt werden. (Siehe aber das S. 97 über Bindung Gesagte.) Diese Stoffe sind überdies in so geringen relativen Mengen anwesend, daß sie als Fehlerquelle nicht in Betracht kommen werden.

[2]) DAVIS: Bot. Centrbl. 132 (1916 II) 58.

[3]) Als hergehörige durch das gebräuchliche Bleiverfahren nicht zu entfernende Stoffe nennt DAVIS Säureamide und Aminosäuren.

[4]) Siehe bez. der Schwierigkeiten der Zuckerbestimmung in Gemischen auch LIPPMANN: Zuckerarten 1502 oder KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. IV. Aufl. Bd. 3 (1910) 436. Das an letzterer Stelle empfohlene Gärungsverfahren hat meines Wissens auf das besprochene Problem noch keine Anwendung gefunden.

Vielfach wurde auch der Einfluß vernachlässigt, den ein Zucker auf das Reduktionsvermögen eines zweiten ausübt.

[5]) Vgl. z. B. TOLLENS: Kohlenhydrate 407. „Ohne Abscheidung des Rohrzuckers in Substanz und quantitative Untersuchung der letzteren ist aber schwer ein richtiges Urteil darüber zu erhalten, ob wirklich Rohrzucker oder eine andere ihm ähnliche hydrolysierbare Zuckerart vorhanden ist.“

[6]) DELEANO: Z. physiol. Chem. 80 (1912) 79.

[7]) NEUBERG: Chem. Ber. 35 I (1902) 965.

[8]) Näheres über diese für den Fortschritt der Zuckerchemie bedeutungsvollen Stoffe bei FISCHER [Chem. Ber. 23 II (1890) 2114] oder TOLLENS [Kohlenhydrate 50].

gewiesen [1]), doch mußte oben über Einwände gegen das ursprüngliche Vorkommen dieses Zuckers berichtet werden.

Für Rohrzucker endlich, wohl weil für diesen eine die Empfindlichkeit der Phenylhydrazinmethode erreichende Abscheidungsmöglichkeit fehlt, liegen, selbst für das gleiche Objekt, widersprechende Angaben vor. KAYSER [2]) will denselben nach PÉLIGOT's Vorschrift aus Weinlaub (Ernte Ende August) gewonnen haben; SCHULZE [3]) war die Darstellung nach dem von ihm mit SELIWANOFF ausgearbeiteten Verfahren für das gleiche Material (Ernte Juni) nicht möglich. MARCACCI [4]) auf die gleiche Weise vorgehend, macht ebenfalls für Weinlaub wieder positive Angaben. Vor kurzem hatte jedoch DELEANO [5]) keinen Erfolg und kam zum Schlusse, daß in dem von ihm untersuchten Material (Weinblätter, Ernte September) höchstwahrscheinlich kein Rohrzucker vorhanden war.

Auch bei den Vegetationsorganen anderer Pflanzen blieb der Erfolg häufig aus, so prüften SCHULZE und FRANKFURT [6]) mit negativem Resultat Blätter von Ahorn, Esche, Buche, Eiche, sowie junge Nadeln von Fichte und Weißtanne. Die Gewinnung des Rohrzuckers gelang hingegen bei jungen Roggenpflanzen (ohne die gerade blühende Ähre), grünem Hafer, Lolium- und Wickenpflanzen, ferner Kartoffelstauden; von Blättern bei denen der Erle und der Haselnuß (aus 1 kg einige Krystalle).

Doch sind die negativen Befunde nicht bindend. Denn die Abscheidung gelingt nur, wenn die vorhandene Zuckermenge nicht zu gering und außerdem nicht zu große Quantitäten von Stoffen zugegen sind, die entweder bei den Manipulationen den Zucker mit niederreißen oder aber im schließlich erhaltenen Syrup die Krystallisation verhindern [7]).

Die mikroskopischen Nachweisverfahren sind auch nach Einführung der Phenylhydrazinmethode in die mikrochemische Technik [8]) nicht empfindlich genug, um für alle Fälle zu genügen [9]), namentlich wird es nicht

[1]) Siehe vorn S. 43.

[2]) KAYSER: Landwirt. Versuchsstat. 29 (1883) 465 insbes. 468.

[3]) SCHULZE: Ebenda: 34 (1887) 410. Die Methode von SCHULZE u. SELIWANOFF (am gleichen Orte S. 403) beruht auf der Ausscheidung von Distrontiumsaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$) beim Eintragen von Strontiumhydroxyd in siedende Rohrzuckerlösung. (TOLLENS: Kohlenhydrate 366 u. 401.) Das ältere Verfahren von PÉLIGOT [Annal. Chim. Phys. Ser. 3; 54 (1858) 377 vgl. SACHSSE: Farbstoffe, Kohlehydrate usw. (1887) 232] verwendet Ätzkalk und fällt mit Alkohol, wobei sich wahrscheinlich anderthalb basisches Calciumsaccharat [$(C_{12}H_{22}O_{11})_2 \cdot 3\,CaO$], nach anderen Tricalciumsaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$) bildet. Vgl. dazu TOLLENS: 402 und LIPPMANN: 1332.

[4]) Bot. Jahresber. (1889) 26.

[5]) DELEANO: Z. physiolog. Chem. 80 (1912) 82—84. Dort weitere Literatur über Kohlenhydrate in Weinblättern.

[6]) SCHULZE u. FRANKFURT: Z. physiolog. Chemie 20 (1895) 511; ferner SCHULZE: ebenda 27 (1899) 267.

[7]) SCHULZE an den vorstehend Anmerk. 3 u. 6 angeführten Stellen.

[8]) SENFT: Sitzungsber. Wiener Akademie 113 (1904) 3. GRAFE: ebenda 114 (1905) 15.

[9]) Vgl. z. B. GRAFE (l. c. S. 24): In Zwiebelschuppen (Allium Cepa) kein Maltosazon. Doch wird die Gegenwart von Maltose mit guten Gründen angenommen.

gelingen, neben größeren Mengen von Hexosen kleine Quantitäten Rohrzucker festzustellen [1]). Über die Versuche, die genannten Verfahren quantitativ auszuwerten [2]), siehe die Kritik von RUHLAND [3]).

Nachdem so die Unzulänglichkeit der Methodik gekennzeichnet wurde, darf ich mich bei Wiedergabe der experimentellen Begründungen, welche seitens der einzelnen Autoren zugunsten ihrer Auffassung angeführt werden, kurz fassen.

BROWN und MORRIS [4]) bestimmten für Tropaeolum Stärke, Rohrzucker, Maltose, Glucose und Fructose. Wenn ich die angefochtenen Befunde (Maltose und Trennung der Glucose von Fructose) unberücksichtigt lasse, erschließen beide Autoren die primäre Entstehung des Rohrzuckers aus dem Rückgang des Hexosengehaltes bei Belichtung und seinem Steigen im Dunkeln, sowie aus dem entgegengesetzten Verlauf der Rohrzuckerkurve [5]). PERREY basiert auf der Beobachtung, daß direkt reduzierende Zucker Bohnenblättern in der Zeit von Ausgang Juni bis Mitte August fehlten, früher und später im Jahr seien dieselben auzutreffen, wogegen Reduktion nach Hydrolyse (Rohrzucker) jederzeit

[1]) GRAFE (l. c. 22). Rosine als Beispiel.

[2]) STRAKOSCH: Sitzungsber. Wiener Akad. I. Abtlg. (1907) 855.

[3]) RUHLAND: Jahrb. f. wiss. Bot. 50 (1911) 200, insbes. 218.

[4]) Die Arbeiten der hier genannten Autoren sind auf den unmittelbar vorausgehenden Seiten angeführt.

[5]) Tatsächlich lautet die Argumentation von BROWN u. MORRIS etwas anders, da sie Maltosebestimmung und Verhältnis Glucose zu Fructose mit in derselben verwerten. Nachstehend die ziffernmäßigen Resultate ihrer Versuche. Vgl. damit die auf folgender Seite Anmerk. 3 mitgeteilten Resultate von CAMPBELL.

Kohlenhydratgehalt von Tropaeolum majus Blättern in Prozent der Trockensubstanz.

	Versuch 1			Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
gepflückt	5[00] V.	ebenso	5[00] N.	9 V.	4 N.	Nachmittags		Nachmittags	
analysiert	sofort	nach 12 Std. Insolation	sofort	sofort	sofort	sofort	nach 24 Std. Verweilen im Dunkeln	sofort	nach 24 Std. Verweilen im Dunkeln
Stärke	1,23	3,91	4,59	3,24	4,22	3,693	2,980	5,425	0,906
Rohrzucker	4,65	8,85	3,86	4,94	8,02	9,98	3,49	7,33	3,35
Glucose	0,97	1,20	0,00	0,81	0,00	0,00	0,58	0,00	1,34
Fructose	2,99	6,44	0,39	4,78	1,57	1,41	3,46	2,11	3,76
Maltose	1,18	0,69	5,33	1,21	3,62	2,25	1,86	2,71	1,28
Sa. d. Zucker	9,69	17,18	9,58	11,74	13,21	13,64	9,39	12,15	9,73

eintrete [1]). Für PARKIN wie für MARCACCI kann ich den Referaten ausreichende Daten nicht entnehmen. LINDET, welcher in erster Linie das Verhältnis von Glucose zu Fructose behandelt, findet in der Spreite (Rübe) jederzeit mehr Invertzucker als Rohrzucker, was RUHLAND bestätigt [2]). Letzterer stimmt ferner mit BROWN und MORRIS dahin überein, daß Invertzucker früh des Vormittags in stärkerem Maße vorherrsche als Nachmittags. DAVIS und SAWYER behaupten für die Kartoffel in den ersten Tagesstunden eine etwa der Temperaturkurve folgende Zunahme des Rohrzuckers. Während dieser Zeit werde wenig Stärke gebildet und seien nur kleine Menge Hexosen anwesend. Erst nachdem der Rohrzuckergehalt sein Maximum erreicht habe, steige die Kurve der Hexosen und energische Stärkebildung setze ein. Für Rübenblätter bestätigen, soweit das kurze Referat ein Urteil erlaubt, beide Autoren zusammen mit DAISH die Befunde von LINDET und von RUHLAND.

CAMPBELL, der mit Reserve für das Vorausgehen der Hexosen eintritt, stützt sich darauf, daß nach seinen Befunden im Rübenblatt früh Morgens zuerst der Hexosengehalt zunimmt und daß dieser Steigerung eine des Rohrzuckers und dieser wieder Stärkevermehrung folge [3]).

Seine unten angegebenen Zahlen sind gut geeignet, die Unsicherheit der Lage zu kennzeichnen. CAMPBELL hat für Maltose unter Tags Abnahme, des Nachts Zunahme. BROWN und MORRIS gerade das Gegenteil. Bei jenem steigt tagsüber der Hexosengehalt an oder geht keinenfalls zurück. BROWN und MORRIS und ebenso RUHLAND finden hingegen bei Belichtung Sinken des Hexosengehaltes.

[1]) Hier PERREY's Zahlen:

Datum	Juni	29. Juni	7. Juli	15. Juli	29. Juli	13. Aug.	26. Aug.	11. Sept	23. Sept.
Glucose	16	0	0	0	0	0	10	12	14
Saccharose	56	56	41	8	22	Spuren	24	42	42

[2]) LINDET's hier interessierende Tabellen sind in der leicht zugänglichen Arbeit RUHLAND's abgedruckt, weshalb ihre Wiedergabe unterbleiben kann.

[3]) CAMPBELL's Zahlen:

Zeit der Ernte	→ V.6	8	10	12	→ N.2	4	6	8	10	12	→ V.2	4	
Trockensubstanz	3,70	4,35	4,12	4,26	4,52	4,64	4,04	3,56	3,62	3,30	3,78	3,63	
Stärke	5,31	4,86	5,90	6,80	8,66	9,24	8,60	8,95	9,30	9,95	7,36	6,44	In % der Trockensubstanz.
Saccharose	0,79	0,63	1,72	1,76	1,92	2,20	2,20	1,46	1,23	1,47	0,68	0,45	
Hexosen, (Glucose + Fructose)	4,70	4,43	3,44	4,33	3,57	4,65	4,67	3,58	3,98	3,92	3,81	2,64	
Maltose	1,37	1,32	0,95	0,88	0,97	0,53	0,48	0,46	0,79	1,57	2,23	2,40	
S. der Zucker	6,86	6,38	6,11	6,97	6,46	7,38	7,35	5,50	6,00	6,96	6,72	5,49	

Diese Auslese [1]), zum Teil von Veröffentlichungen der neuesten Zeit, mag genügen, um meine Behauptung, daß eine abschließende Arbeit ausstehe, zu erhärten [2]). Ob eine solche mit den derzeitigen Untersuchungsverfahren durchgeführt werden kann, muß bezweifelt werden.

Obwohl somit ein bindender Beweis für das Vorausgehen der Hexosen fehlt, lege ich meiner Darstellung diese Annahme zugrunde. Dazu berechtigt mich, abgesehen von theoretisch chemischen Gründen, vor allem die Erwägung, daß für meine Ausführungen dadurch ein Fehler nicht entsteht. Das Vorgetragene behält seine Richtigkeit, wenn man unter der Voraussetzung einer Primärentstehung von Disaccharid im Text wie Formeln sinngemäß ein solches einsetzt. Ebensowenig erscheint es erforderlich, eine Entscheidung zwischen den Hexosen zu treffen. Die Vorstellungen sind nicht derart spezialisiert, daß sie ausschließlich für eine derselben passen oder auch nur für eine besser passen als für eine andere. Mit der Möglichkeit einer gegenseitigen Überführung der Hexosen in einander durch die lebende Pflanze wird man überdies stets zu rechnen haben [3]).

§ 5.

Erscheint somit das Stehenbleiben bei Hexosen oder, wenn man will, Disaccharid, aus praktischen Erwägungen verständlich und nach experimenteller Erfahrung zulässig, so entbehrt eine kurze Darstellung der Sachlage vom theoretischen Standpunkte gleichwohl nicht eines gewissen Interesses. Dies, mehr der Wunsch, nochmals eindringlich darzutun, wie ungeklärt selbst wichtige Teile dieses Gebietes heute noch daliegen, mag die folgenden Ausführungen rechtfertigen.

Obgleich mit der Bildung von Zuckern die Synthesen im Pflanzenkörper in keiner Weise erschöpft sind, so bezeichnet deren Auftreten nichtsdestoweniger nach dem heutigen Wissensstande das Ende der „Assimilationstätigkeit" als solcher. Denn unter natürlichen Bedingungen haben damit bei höheren Gewächsen die unerklärten Aufbaureaktionen ternärer Verbindungen [4]), sofern dieselben an Gegenwart von Licht und Chlorophyll geknüpft sind und nicht-grünen Teilen überhaupt, grünen bei Lichtmangel fehlen, ihren Abschluß gefunden. Kondensationen von Hexosen zu höher molekularen Körpern (Disaccharid [5]), Polysaccharid)

[1]) Dieselbe erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

[2]) Die Arbeiten von Davis und Mitarbeitern kenne ich nur aus den zitierten Referaten. Inwieweit sie positivere Schlüsse gestatten, kann ich daraus nicht entnehmen.

[3]) Chemisches über die Verwandlung von Glucose in Fructose und umgekehrt bei Lobry de Bruyn und van Ekenstein (Rec. Trav. Chim. des Pays Bas. 14 (1895) 156 u. 204. Chem. Ber. 28 III (1895) 3078).

[4]) Über andere (Eiweiß) siehe im folgenden S. 55.

[5]) Damit wäre der Rohrzucker, im Einklang mit der Mehrheit, als transitorischer Reservestoff genommen. Als solcher hat er, als in gelöstem Zu-

sind auch bei Abwesenheit dieser beiden Faktoren oft genug anzutreffen, wofür unterirdische Speicherorgane ein Beispiel.

Damit ist jedoch nicht entschieden, ob Licht mit oder ohne Mitwirkung von Chlorophyll für den Aufbau bis hinauf zum Zucker unerläßlich ist, es ist leicht vorstellbar, daß diese Agentien auf einer früheren bis jetzt unbekannten Stufe der Umsetzungen entbehrlich werden, womit die Grenze des eigentlichen Assimilationsprozesses gleicherweise zurückverlegt werden müßte. Rein konstruktiv könnte man folgendermaßen gliedern:

1. Das erste Assimilationsprodukt, im früher dargelegten Sinne [1]).

2. Ein Körper, welcher das Ende der Reduktionsarbeit bezeichnet, mit dessen Erscheinen demgemäß die energetische Funktion des Lichtes aufhört.

Zwischen beide könnte eine größere oder geringere Zahl von Zwischengliedern eingeschaltet sein oder aber beide könnten zusammenfallen. Jenes nimmt BAUR an, dies die Forscher, die an unmittelbare Reduktion des Kohlendioxydes oder seines Hydrates zu Formaldehyd glauben.

Weiterhin könnte das Licht nunmehr sofort oder auf einem späteren Stadium als Katalysator in den Chemismus eingreifen [2]), und man wäre versucht, eine dritte Stufe auszudenken, bei der dieser Einfluß sein Ende fände und freiwillige Weiterkondensation zu Zucker führte usw. An dieser Stelle könnte Glycolaldehyd erwähnt werden, der in katalytisch beschleunigter Reaktion aus Formaldehyd sich bildet, weiterhin automatisch ebenso wie Glycerinaldehyd sich zu Zucker polymerisiert. Es würde somit selbst bei Kenntnis all dieser Umsetzungen die Abgrenzung nicht ohne eine gewisse Willkür erfolgen.

Der spekulative Charakter derartiger offen oder versteckt häufig anzutreffender Betrachtungen erhellt am besten daraus, daß die obigen Ausführungen stillschweigend zugrunde gelegte Trennung von Reduktion und

stand vorhanden, vor der Stärke die raschere Mobilisationsfähigkeit voraus. Den Hexosen ist er durch die bei gleichem Kohlenstoffgehalt schwächere Wirkung auf den osmotischen Druck und vielleicht langsameres Permeïeren (RUHLAND, Jahrbücher f. wiss. Bot. 50 (1911) 230) überlegen. Wo Rohrzucker, wie in Zuckerblättern, in größeren Mengen vorkommt, kann seine Funktion als Reservestoff nicht bezweifelt werden. Doch wäre es verfehlt, daraus etwa auf Grund des Massenwirkungsgesetzes einen Beweis gegen seine Primärentstehung bei der Assimilation herzuleiten. Räumliche Sonderung beseitigt auftretende Bedenken sofort. Auf die Vorstellungen, die dann über die Wanderung vom Erzeugungsort zum Magazinort zu entwickeln wären, kann hier nicht eingegangen werden.

[1]) Siehe S. 37.

[2]) An eine, eigentlich zu erwartende, (reduzierende) Wirkung des Lichtes auf Intermediärkörper der Zuckersynthese aus Formaldehyd denkt CZAPEK (Z. f. Bot. 5 (1913) 128. Referat über CURTIUS u. FRANZEN).

[1]) Von dieser Behauptung wären Anlagerungsverbindungen, welche im weiteren Verlaufe wieder zerfallen, auszunehmen. Siehe S. 62.

[2]) PFEFFER: Pflanzenphysiologie, I (1. Aufl., 1881) 238.
O. LOEW: Biolog. C. B. 10 (1890) 582.

[3]) ZALESKI: Bot. Ber. 15 (1897) 536 u. 27 (1909) 56, auch schon SACHS: Flora, 1862, S. 169; A. MEYER, Bot. Z. 43 (1885), 419 ff., wo die Frage nach einer Speicherung der Assimilate als Proteïnstoffe behandelt wird.

[4]) GODLEWSKI: Bull. de l'Acad. des sciences d. Cracovie 1903, S. 313 und die dort zitierte Literatur, besonders LAURENT u. MARCHAL. Ferner die einschlägigen Kapitel bei EULER und bei CZAPEK, bei letzterem weitere Literatur.

höheren Pflanzen ausgerüstet. Diese vermögen ebenso, um mich der vorsichtigen Ausdrucksweise GODLEWSKI's zu bedienen: „im Dunkeln den Stickstoff aus salpetersauren Salzen zu assimilieren und eine Eiweißsynthese, sowohl auf Kosten dieses neu assimilierten Stickstoffes wie auf Kosten der Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe, herbeizuführen" [1]. In beiden Fällen steht mithin eine vom Lichte unabhängige Eiweißbildung aus Kohlenhydrat und Nitrat in der Pflanze fest. Somit erwächst von physiologischer Seite der oben skizzierten chemisch durchaus unwahrscheinlichen Annahme keine Stütze. Diesen Ausführungen widerspricht es nicht, wenn eine bloße Anlagerung des Kohlendioxydes oder eines näheren oder entfernteren Reaktionsproduktes an einen größeren Komplex, Chlorophyll, Eiweiß usw., angenommen wird, aus dem dann die Hexose gewissermaßen wie eine Seitenkette herauswächst [2] [3].

Ebensowenig sind physiologische Befunde vorhanden, die zur Annahme eines Umweges über Fette veranlassen könnten. Vor längerer Zeit wurde allerdings der Gedanke, Fett primäres Assimilationsprodukt, von BRIOSI [4], jedoch mit Beschränkung auf bestimmte Spezies, vorgetragen, gestützt auf das Vorkommen von Öl in den Chloroplasten von Strelitzia- und Musa-Arten [5]. Diese Vermutung hat sich nicht aufrecht erhalten lassen. Denn eine Abnahme des Fettes beim Verdunkeln trat nicht ein (HOLLE [6]), auch vermochte GODLEWSKI [7] durch Erhöhung des Kohlensäurepartiärdruckes Stärkebildung zu erzwingen. Er [7] und ebenso HOLLE [8] stellten überdies fest, daß der Assimilationsquotient $\left(\frac{CO_2}{O_2}\right)$ für die genannten Pflanzen, wie allgemein, mit großer Annäherung gleich eins, während eine Fettsynthese aus Kohlendioxyd und Wasser ein Verhältnis von 5 : 7 bis 5 : 8 verlangt. Eine unmittelbare assimilatorische Entstehung des Öles, die zu einer mikroskopisch erkennbaren Anhäufung desselben führen könnte, ist danach ausgeschlossen [9].

---

[1]) l. c. 378/9.

[2]) Siehe im folgenden S. 62 ff.

[3]) Das Licht als Energiequelle, nicht unerläßliche aber in der Natur benutzte, vielleicht dürfte man richtiger Katalysator sagen, der Eiweißsynthese bleibt für obige Betrachtungen außer Ansatz. Kohlensäureassimilation ist im Dunkeln unmöglich, Eiweißsynthese vollzieht sich hingegen unter geeigneten Bedingungen bei Lichtabschluß. Das ist für hier das Wesentliche.

[4]) BRIOSI: Bot. Z. 31 (1873) 529, insbes. 549.

[5]) Vgl. dagegen A. MEYER, Das Chlorophyllkorn (1881) 31.

[6]) HOLLE: Flora 60 (1877) 114, 115.

[7]) GODLEWSKI: Flora 60 (1877) 216.

[8]) l. c. 133, vgl. die Betrachtungen bei PFEFFER: Physiologie. 1. Aufl. Bd. I S. 193.

[9]) A. MEYER [Bot. Z. 43 (1885) 432] hat in obigen Fällen das Öl als Sekret angesprochen. Über die Unzulänglichkeit von Öl als Transportstoff siehe MEYER, ebenda, S. 473.

Diese Verwertung des Assimilationskoëffizienten gegen die Vorstellung einer unmittelbaren Fettsynthese bei der Assimilation von Musa usw. ist bekanntlich nur die Übertragung vordem geäußerter Erwägungen auf einen Sonderfall. Durchweg wurde, so schon von Boussingault [1]) und Anderen [2]), der Wert eins für den Assimilationsquotienten gefunden, und daraus der Schluß auf gerade diesen Wert erfordernde Kohlenhydratbildung gezogen, der Gedanke an Fettbildung abgelehnt [3]). Natürlich könnte man mit der Vorstellung einer sofortigen Weiterverarbeitung die Beweiskraft dieser Tatsache abschwächen, doch hat es keinen Sinn, Hilfsannahmen zu häufen, um Unwahrscheinliches als möglich hinzustellen, und so ist denn auch dieser Versuch meines Wissens niemals ernstlich unternommen worden. Dagegen hat gelegentlich Pringsheim [4]) geglaubt, über diese für seine Betrachtungen unbequeme Beobachtung dadurch hinwegkommen zu können, daß er auf die Unmöglichkeit einer absoluten Messung des Assimilationskoëffizienten hinwies. Der unvermeidlich nebenher gehende Atmungsgaswechsel bedinge stets eine Unsicherheit. Das ist unbestreitbar, die Berücksichtigung der Größenordnung von Assimilation und Atmung ergibt aber, daß bei einigermaßen günstigen Außenbedingungen dieser Fehler durch eine Abweichung von 5 % begrenzt ist, da die Atmung nur $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ des Assimilationsgewinnes konsumiert [5]). Doch wird dieses Limit nie erreicht werden, weil im allgemeinen, d. h. von Spezialfällen abgesehen, der Wert des Atmungsquotienten sich gleicherweise nicht wesentlich von der Einheit entfernt [6]).

[1]) Boussingault: Agronomie, IV (1868) 267 ff., insbes. 287.
Von der Erwähnung de Saussure's sehe ich ab. Wohl hat derselbe konstantes Gasvolum bei in abgeschlossenem Raume assimilierenden Blättern; trotzdem behauptet er, daß weniger O_2 entwickelt als CO_2 konsumiert werde. Den Ausgleich führt er auf exhalierten Stickstoff zurück. de Saussure: Chem. Untersuch. über Vegetation; Ausgabe von Wieler I, 28.

[2]) Siehe Pfeffer, Würzburger Arbeiten, Bd. I (1871) 36.

[3]) Siehe Pfeffer: Physiologie, I. Aufl., I, 192, oder Reinke: Lehrbuch 472.

[4]) Pringsheim: Ges. Abhandlungen, Bd. 4, S. 217. (Originalarbeit: Jahrb. für wiss. Bot. 12 (1881) 288.)

[5]) Siehe die S. 17 zitierte Literatur.

[6]) Übrigens wird man vollständige Gleichheit der Gasvolumina (CO_2 und O_2) gar nicht erwarten können. Denn neben Kohlenhydraten finden sich im Pflanzenkörper stärker reduzierte Stoffe wie Eiweiß, Fette und andere. Ihre direkte oder indirekte Synthese verlangt eine erhöhte Sauerstoffausscheidung, wozu noch der bei Reduktion der Salpetersäure zu Amid gebildete kommt. Andere Substanzen, ich nenne Oxalsäure, bedingen hingegen ein stärkeres Zurückhalten von Sauerstoff. Eine selbsttätige partielle Korrektur der damit gegebenen Abweichungen durch Veratmen der genannten Stoffe ist nicht anzunehmen. (Vgl. aber die S. 24 erwähnte Vorstellung Berthelot's.) Viele derselben werden unter normalen Bedingungen der Oxydation über-

Für vorstehende Ausführungen soll die Beschränkung auf höhere Pflanzen, welche für meine Abhandlung überhaupt Geltung besitzt, besonders betont werden. Denn es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei niederstehenden Formen Öl als Produkt der Assimilation erscheint, bzw. einen der Stärke höherer Pflanzen entsprechenden Reservestoff darstellt [1]).

§ 7.

Endlich bleibt noch eine Möglichkeit zu betrachten, die sich etwa folgendermaßen ausdrücken läßt: Wird die ganze Masse des assimilierten Kohlendioxydes, gewissermaßen geschlossen, in Hexose übergeführt und von dieser ausgehend alle übrigen Verbindungen des Pflanzenkörpers, auch die Nichtkohlenhydrate, wie Fette, Eiweiß usw. aufgebaut, oder werden die zu letzteren Synthesen benutzten Anteile bei Bedarf schon auf einer früheren Baustufe gesondert und in spezifischer Weise weiter verarbeitet? Ganz besonders mit Rücksicht auf die Eiweißbildung hat diese Frage neuerdings Beachtung gefunden, wahrscheinlich im Hinblick auf Schwierigkeiten, die es für die chemischen Anschauungen bietet, von Kohlenhydraten zu Aminosäuren, den Baustoffen der Eiweißmoleküle, zu gelangen [2]).

Bereits vor Jahren hat SAPOSCHNIKOFF [3]) den Versuch unternommen, experimentell zu entscheiden, ob die Gesamtmenge der assimilierten Kohlensäure quantitativ als Kohlenhydrat in Erscheinung trete und als solches nachweisbar sei? Er kam zum Schlusse, dies sei nicht der Fall, sondern neben Kohlenhydrat würden andere Stoffe erzeugt. Da SAPOSCHNIKOFF's Versuchsanstellung keine Möglichkeit bietet zu entscheiden, ob die außer Kohlenhydrat entstehenden Stoffe unmittelbar aus der assimilierten Kohlensäure oder sekundär aus primär gebildeten Kohlenhydraten sich ableiten, sind seine Befunde für die gestellte Frage nicht verwertbar [4]).

---

haupt nicht unterliegen. So hat zum Beispiel DELEANO (Jahrb. f. wiss. Bot. 51 (1912) 541) gefunden, daß bei Weinlaub erst nach fast völliger Aufzehrung der mobilisierbaren Kohlenhydrate, Zucker, Stärke, ein Angriff auf Eiweißstoffe erfolgt.

[1]) BORODIN: Bot. Z. 36 (1878) 546.

KLEBS: Bedingungen der Fortpflanzung bei einigen Algen und Pilzen (1896) 37/38.

SCHIMPER: Jahrb. für wiss. Bot. 16 (1885) 178.

FLEISSIG: Diss. Basel 1900 (bei SCHIMPER).

Vgl. die Handbücher: PFEFFER, CZAPEK, EULER; ferner: OLTMANN's: Algen II, S. 147 und die dort zitierte weitere Literatur.

[2]) Siehe EULER: Pflanzenchemie II/III, 206.

[3]) SAPOSCHNIKOFF: Bot. Ber. 8 (1890) S. 233, insbes. 240 und ausführlicher in einer russischen Arbeit, über die ROTHERT (Bot. C. B. 63 (1895) 246) referiert.

[4]) PFEFFER: Physiologie I, 303. JOST: Physiologie, 131 und schon

Augenblicklich ist das Problem der Eiweißsynthese in der Pflanze Gegenstand einer ziemlich lebhaften zumeist zwischen Chemikern ausgefochtenen Kontroverse. Für meine Zwecke genügen die folgenden physiologischen Feststellungen. Möglich ist — wie oben mitgeteilt — die Eiweißbildung aus Zucker und Nitrat (usw.) bei Lichtabschluß. Dabei muß der Zucker sowohl als Energiequelle für die Nitratreduktion als auch als Rohmaterial für den Kohlenstoff des Eiweißes dienen. Es ist denkbar, daß in assimilierenden Blättern derselbe Vorgang sich abspielt, d. h. daß die gesamte aufgenommene Kohlensäure zuerst zum Zuckeraufbau Verwendung findet und späterhin ein Teil von diesem zur Eiweißsynthese nutzbar gemacht wird. Dabei könnte die zur Reduktion der Salpetersäure erforderliche Energie gleicherweise durch Zuckerverbrennung gewonnen werden. Die Arbeiten von LAURENT und MARCHAL [1]) wie von GODLEWSKI [2]) haben jedoch gezeigt, daß unter natürlichen Existenzbedingungen bei grünen Gewächsen das Licht Energie liefernd eingreift. Doch ist dies für meine Zwecke ohne Belang, wesentlich erscheint hingegen die Kenntnis der Rohstoffe des Eiweißaufbaues. Der im Dunkeln dazu dienende Zucker könnte vorausgehend eine weitgehende Molekülzertrümmerung erfahren, die Aldehyde bis herab zum Formaldehyd [3]) und bzw. oder α-Oxysäuren zu liefern vermöchte, aus denen durch Amidierung Aminostoffe als Baustoffe des Eiweißes entstünden. Setzt man nun diesen weitgetriebenen Zuckerabbau zum Zwecke der Eiweißbildung voraus, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß im Lichte, das heißt während des Verlaufes der Assimilationstätigkeit, bei Bedarf ein Teil der gerade der Verarbeitung unterliegenden Kohlensäure von einer gewissen Reaktionsstufe ab in eigener Weise umgewandelt und ohne vorherige Kondensation zu Zucker sofort zu Eiweiß und anderen Synthesen benutzt werde. In diesem Sinne nehmen einige Chemiker neuerdings zum Problem der Eiweißsynthese Stellung.

Ein paar Sätze sollen dies erläutern. Schon V. MEYER und SCHULZE [4]) (1884) dachten für das in diese Zusammenhänge durch SACHSSE [5]) (1877) eingeführte Hydroxylamin ($NH_2(OH)$) an ein Reagieren mit Aldehyd oder

MEYER: Bot. Z. 46 (1888) 417, wo eine Dissertation MENZE's, die ähnliche Ziele verfolgte, kritisiert wird.

[1]) LAURENT u. MARCHAL: Acad. Royal. Belgique. Bull. Class. d. Scienc. 1903. 55.

[2]) GODLEWSKI: Bull. Ac. d. Sc. Cracovie. Cl. Sc. Math. u. Nat. 1903, 313.

[3]) LÖB und PULVERMACHER: Biochem. Z. 23 (1909) 10 zeigten, daß der Zuckeraufbau aus Formaldehyd reversibel, daß also Formaldehyd als Produkt der Zuckerzerlegnng auftreten kann.

[4]) V. MEYER und SCHULZE: Chem. Ber. 17 I (1884) 1554. Giftwirkung des Hydroxylamins ebenda und bei LOEW: Pflüger's Arch. 35 (1885) 516.

[5]) SACHSSE: Chemie der Farbstoffe usw. (1877) 330.

Keton, Aldoxim oder Ketoxim liefernd. In speziellerer Ausgestaltung dieser Vorstellung nahm BACH[1]) (1896) eine Anlagerung des Hydroxylamins an Formaldehyd zu Formaldoxim an, das zu Formamid isomerisiere. Letzteres könne durch Wasserverlust Blausäure geben. Damit ist die bekannte Hypothese TREUB's[2]) berührt. TREUB selbst spricht bei seiner vorsichtigen Formulierung nur von Kohlenhydraten als Rohstoff und verzichtet auf Ausgestaltung im einzelnen. FRANZEN[3]) (1911) führt, ebenfalls als Vertreter der Blausäurehypothese, wiederum Formaldehyd mit salpetriger Säure reagierend ein, außerdem gebraucht er diesen Aldehyd als Reduktionsmittel für Salpetersäure und salpetrige Säure. Auch BAUDISCH[4]) (1911) läßt Formaldehyd eingreifen und sich mit Nitrosyl $\left(>N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}\right)$ verbinden[5]). Ebenso gehen die alten LOEW'schen[6]) Formeln der Eiweißsynthese von Formaldehyd aus.

[1]) BACH: C. R. 122 (1896) 1499. (Dazu EULER: Pflanzenchemie, II/III. 130.)

$$NO_3H \rightarrow NO_2H \rightarrow O:NH \rightarrow\ >NH\text{-Gruppe} + H_2O \rightarrow NH_2OH.$$

$$NH_2OH + CH_2O \rightarrow CH_2:NOH \rightarrow CHO \cdot NH_2 \xrightarrow{-H_2O} CNH.$$

[2]) TREUB: Ann. Jard. Bot. Buitenzorg 13 (1896) 1. ferner Ser. II. 4 (1905) 86; 6 (1907) 79—107; 8 (1909) 85.

[3]) FRANZEN: Sitzungsber. Heidelberger Akademie 1910, Abhandlg. 9.

$NO_3H + CH_2O \rightarrow NO_2H + H_2O + CO_2$; $NO_2H + 2\,CH_2O \rightarrow HCN + CO_2 + H_2O$ oder letzteres in Phasen:

$$CH_2(OH)_2 + NO_2H \rightarrow C\begin{cases}-OH\\ =NOH\\ -OH\end{cases}$$

Oxim d. Kohlensäure

das mit Wasserstoff zu Formamid werde, woraus durch Wasserentzug Blausäure entstehe. Siehe vorstehende Anmerk. 1 (BACH).

[4]) BAUDISCH: Chem. Ber. 44 I (1911) 1009; 45 III (1912) 1775 u. 2879; 46 I (1913) 115; Centralblatt Bakterologie usw. Abtlg. II 32 (1912) 32: Z. angew. Chemie 26 I (1913) 612; Natur-Wissenschaften 2 (1914) 199—229.

[5]) $>N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + CH_2O$ ergäben die drei Isomeren:

$$\underset{\text{Nitrosomethylalkohol}}{H-\overset{\overset{\displaystyle NO}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-OH};\qquad \underset{\text{Acinitromethan}}{H-\overset{\overset{\displaystyle NOOH}{\|}}{C}-H};\qquad \underset{\text{Formhydroxamsäure.}}{H-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-OH}$$

[6]) LOEW an verschiedenen Stellen; zuerst (1881) in: Die chem. Ursache des Lebens (mit Bokorny), das in zweiter Auflage (1882): Die chem. Kraftquelle im lebenden Protoplasma S. 5, 6. Neuerdings in: Die chem. Energie der lebenden Zellen 2. Aufl. (1906) 57 und Biochem. Z. 31 (1912) 160; 41 (1912) 224. ($4\,CH_2O + NH_3 = CHO \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO + 2\,H_2O$. usw.).

Wenn ich noch zufüge, daß ERLENMEYER jr. und KUNLIN's [1]) Hypothese α-Ketonsäuren hat, TRIER [2]) in Verfolg von Gedanken PICTET's und WINTERSTEIN und TRIER's [3]) höhere Aldehyde heranzieht, FRANZEN [4]) die in obiger Weise entstanden gedachte Blausäure weiterhin mit Aldehyden (und Ammoniak) reagieren läßt, so dürfte damit genugsam gezeigt sein, in welcher Weise eine Verwertung von Zwischenprodukten der Kohlensäurereduktion bzw. des Zuckeraufbaues zu anderweitigen Synthesen vorgestellt werden kann [5]).

Wenn somit die angedeutete Möglichkeit, daß ein Teil der aufgenommenen Kohlensäure unmittelbar d. h. ohne einen Übergang über Kohlenhydrat in spezifischer Weise weiter verarbeitet werde, nicht ohne weiteres zurückzuweisen ist, so muß andererseits daran festgehalten werden, daß unter allen Umständen nur ein sehr geringer Teil derselben davon betroffen wird. Die weitaus überwiegende Masse der Kohlensäure tritt primär als Kohlenhydrat in Erscheinung. Auf diesen Anteil allein soll sich die folgende Betrachtung beziehen, eben um dieser Möglichkeit — aber nicht mehr als Möglichkeit — Rechnung zu tragen, und das unter der weiteren Voraussetzung, daß der abweichend umgesetzte Anteil dann nicht zu Kohlenhydrat werde.

Dies Zugeständnis einer eventuellen, begrenzten Ausnahme braucht sich naturgemäß nicht auf die bisher als Beispiel herangezogenen Eiweißstoffe zu beschränken, sondern wird mit gleichem Rechte auf andere Körper wie Lecithine [6]), Fette [7]) usw. ausgedehnt werden können. Zutreffendenfalls würde sich im Sinne des früher Vorgetragenen [8]) eine

1) ERLENMEYER jr. u. KUNLIN: Chem. Ber. 35 II (1902) 2438.
Z. B.:

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2-NH\cdot CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

; wobei Zwischenreaktionen eingefügt werden.

Glyoxylsäure — Formylglycocoll

2) TRIER: Pflanzenbasen: 3, 33 und an anderen Stellen.

$$CH_2\cdot CHO + H_2O \rightarrow CH_2OH\cdot CH_2OH + CH_2OH\cdot COOH$$

Acetaldehyd — Glycol — Glycolsäure; beide Produkte mit NH_3 geben: $CH_2NH_2\cdot CH_2OH$ (Aminoäthylalkohol) resp. $CH_2NH_2\cdot COOH$ (Glycocoll).

3) WINTERSTEIN u. TRIER: Die Alkaloide (1910) 311.

4) $CH_2O + HCN + NH_3 \rightarrow CH_2NH_2\cdot CN \rightarrow CH_2NH_2\cdot COOH$ (Glycocoll).
Auch hier wird die Reaktion, im ersten Teile die bekannte STRECKER'sche (vgl. EULER: Pflanzenchemie II/III 206), in Phasen zerlegt.
Siehe das Referat von CZAPEK: Z. f. Botanik 5 (1913) 128, ferner die Arbeiten RAVENNA's und seiner Mitarbeiter: Gaz. chim. ital. 1907 u. Atti Accad. d. Lincei, 18, 19, 20, 21 (1909—12).

5) Für andere Möglichkeiten siehe z. B. F. EHRLICH: Landwirt. J. 38 (Ergänzungsband 5) (1909) 289.

6) Siehe die vorstehend Anmerk. 2 angeführte Arbeit von TRIER.

7) Besonders auch Glycerin. Siehe EULER: Pflanzenchemie II/III 211.

8) S. 53 Anmerk. 6.

direkte Beeinflussung des Assimilationsquotienten dadurch ergeben, die entsprechend den quantitativen Verhältnissen jedoch nur eine geringe Verschiebung bewirken könnte. Doch wird in dieser Richtung eine indirekte Bildung der genannten Nichtkohlenhydrate mit dem Umweg über diese den gleichen Erfolg zeitigen müssen.

Schließlich wird man mit gutem Gewissen für die höheren Pflanzen — allerdings mit der Beschränkung auf diese [1]) — einen einheitlichen, d. h. für alle gleichen, Chemismus annehmen dürfen [2]). Denn bei gleichem Ausgangsmaterial (CO_2 und H_2O) findet sich das gleiche Endprodukt, und Bedingungen wie Hilfsmittel des Umsatzes sind identisch. Denn zwischen Stärke und Zuckerblättern besteht in gedachter Richtung ein prinzipieller Gegensatz nicht; wie sich daraus ergibt, daß letztere bei Verabreichung größerer Zuckermengen, also bei erhöhter Zuckerkonzentration, bis auf wenige heute noch widerstehende Ausnahmen (Allium) zur Stärkebildung gezwungen werden können [3]). Ebensowenig hat sich die Annahme einer Verschiedenheit des Chlorophylls ungleicher Provenienz bestätigt [4]). Der Assimilationskoëffizient zeigt ganz allgemein den ungefähren Wert eins [5]).

Abschließend darf demnach gesagt werden: Mit hinreichender Begründung kann vorausgesetzt werden, daß bei der Assimilation für alle höheren Gewächse gleichmäßig die Masse des aufgenommenen Kohlendioxydes auf geradem Wege, d. h. ohne Auftreten eines Zwischengliedes, das in höherem Maße kompliziert oder stärker reduziert ist als die Kohlenhydrate, in Zucker verwandelt werde. Der erste auftretende Zucker ist wahrscheinlich eine Hexose, vielleicht ein Disaccharid. Damit sind zugleich die Aufbaureaktionen, die an Licht und Chlorophyll geknüpft sind, abgeschlossen [6]). Die übrigen in grünen Blättern vorkommenden Synthesen sind diesen nicht eigentümlich oder nicht an Lichtzutritt gebunden, sondern kommen im Dunkeln oder bei chlorophyllfreien Organen und Organismen vor.

---

[1]) Siehe S. 54.

[2]) In gleichem Sinne — Weg für höhere Pflanzen einheitlich — äußern sich PFEFFER: Physiologie I S. 299, REINKE: Lehrbuch S. 472 u. andere.

[3]) Literatur bei WINKLER: Jahrb. f. wiss. Bot. 32 (1898) 525.

[4]) ÉTARD: La Biochimie et les Chlorophylles (1906) 41, 170 ff. [Referat von CZAPEK: Z. f. Bot. 3 (1911) 43] nimmt viele Chlorophylle an. Vgl. dazu TSWETT [Biochem. Z. 10 (1908) 414] und WILLSTÄTTER mit OPPÉ (Liebig's Annalen: 378 (1911) 1, woselbst frühere Ansichten berichtigt werden), ferner WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll S. 149. Von Botanikern ist bereits (1872) KRAUS (Chlorophyllfarbstoffe 36) auf Grund spektroskopischer Untersuchungen für die Identität eingetreten; ebenso TSCHIRCH (Chlorophyll S. 29) für lebende Blätter.

[5]) Siehe vorn S. 53.

[6]) Ohne daß damit gesagt sein soll, daß das Licht bei anderen Synthesen nicht mitwirken könne, oder seine Einwirkung nicht vielleicht bereits vor Entstehung von Hexose ein Ende finde.

Kapitel III.

Chemisch-synthetische Arbeiten.

§ 1.

Der chemischen Würdigung der aufgeführten Hypothesen seien einige Worte über die meines Wissens zuerst von EMIL FISCHER [1]) aufgestellte Forderung vorausgeschickt, daß bei der optischen Aktivität aller natürlich vorkommenden Zucker eine befriedigende Erklärung der Zuckersynthese durch die grüne Pflanze die Tatsache, daß dabei aus optisch inaktiven Rohstoffen aktive Körper entstehen, zu berücksichtigen habe.

Der erste Deutungsversuch FISCHER's [2]) nahm primär das Auftreten eines inaktiven, racemischen Zuckers an; dieser werde in der Folge gespalten und von den beiden als Spaltprodukte resultierenden Modifikationen unterliege die eine dem Verbrauch, womit die andere, eben der aktive Zucker übrig bleibe. Diese Erklärung basiert auf dem bei Mikroorganismen [3]) wie Enzymen [4]) beobachteten Elektionsvermögen gegenüber optischen Antipoden. Sie kehrt 1903 bei KASTLE und CLARK [5]) wieder. FISCHER [6]) selbst hat inzwischen eine abweichende Auffassung, die einer unmittelbaren asymmetrischen Synthese entwickelt: „Die Bildung von Zucker vollzieht sich im Chlorophyllkorn, welches selbst aus lauter optisch aktiven Stoffen zusammengesetzt ist. Ich denke mir nun, daß der Zuckerbildung die Entstehung einer Verbindung von Kohlensäure oder Formaldehyd mit jenen Substanzen vorausgeht und daß dann die

[1]) FISCHER: Chem. Ber. 23 I (1890) 394 und 23 II (1890) 2138/39. Untersuchungen: 354 und 27.

[2]) FISCHER: Chem. Ber. 23 II (1890) 2139.

[3]) Elektion durch Pilze fand schon PASTEUR: C. R. 46 (1858) 615 u. 51 (1860) 298. Eine Zusammenstellung bis 1895 bei WINTHER: Chem. Ber. 28 III (1895) 3022; spätere WERNER: Stereochemie (1904) 63 u. EMMERLING: LAFAR, Mykologie I S. 429. Vgl. ferner von pflanzenphysiologischem Standpunkte PFEFFER: Jahrb. f. wiss. Bot. 28 (1895) 220.

Übrigens wird es sich bei Spaltung durch Mikroorganismen um enzymatische Wirkungen handeln, siehe vorstehende und die in der folgenden Anmerkung zitierte Literatur.

[4]) Vgl. z. B. FISCHER: Chem. Ber. 27 III (1894) 2985 u. 3479. (Untersuchungen 836 u. 845). Chem. Ber. 28 II (1895) 1429 (Untersuchungen 850). Chem. Ber. 32 III (1899) 3617 (Untersuchungen 890) und die S. 60 A. 5 angeführte Literatur.

[5]) KASTLE u. CLARK: Am. Chem. Journ. 30 (1903) 422.

[6]) FISCHER: Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie (1894) 29 ff. (Untersuchungen 111/112.) Ausführlicher: Chem. Ber. 27 III (1894) 3189 insbes. 3230 ff. (Untersuchungen 74).

Konzentration zum Zucker bei der schon vorhandenen Asymmetrie des gesamten Moleküls ebenfalls asymmetrisch verläuft. Der fertige Zucker würde aus dem Gesamtmolekül losgelöst usw.“ [1]).

Diese zweite später etwas spezieller ausgeführte [2]) Hypothese FISCHER's ist seiner früheren vorzuziehen, da die zuerst vorgetragene jederzeit und ohne Rücksicht auf physiologische Verhältnisse die andauernde Weiterverarbeitung oder wohl richtiger den kontinuierlichen, sofortigen und restlosen Verbrauch der Hälfte des Stoffgewinnes verlangt. Andernfalls wäre es unverständlich, daß in Blättern der Nachweis der entsprechenden Glieder der l-Reihe, l-Glucose und l-Fructose, bis heute trotz eifrigen Suchens nicht hat geführt werden können; wie denn überhaupt ein natürliches Vorkommen dieser beiden Zucker nicht bekannt ist [3]). Überdies hat die fortschreitende Forschung der letzten Jahre dargetan, daß das zur asymmetrischen Synthese — wie sie der zweite Erklärungsversuch FISCHER's annimmt — allemal notwendige Eingreifen eines präexistierenden optisch aktiven Körpers bereits dann gegeben ist, wenn derselbe als Enzym [4]) oder Katalysator oder nur als Lösungsmittel, in dem die Umsetzung sich vollzieht, an der Reaktion beteiligt ist [5]). Danach bietet das Auftreten der optisch aktiven Zucker bei der Assimilation dem Verständnis keine Schwierigkeiten mehr, ohne daß jedoch zurzeit gesagt werden kann, welche der angedeuteten Möglichkeiten tatsächlich beim Geschehen in der Pflanze verwirklicht ist [6]) [7]).

---

[1]) Chem. Ber. 27 III (1894) 3231.

[2]) Siehe S. 63.

[3]) FISCHER: Chem. Ber. 27 III (1894) 3189, (Untersuchungen 74/75). Demgemäß sind, wie oben erwähnt, Mikroorganismen nur auf die natürlich vorkommenden d-Modifikationen eingestellt und lassen in einer Mischung von dl-Glucose, Fructose usw. die l-Form unangegriffen zurück. [FISCHER: Chem. Ber. 23 II (1890) 2132 u. 25 I (1892) 259, Untersuchungen 20 u. 32]; vgl. PFEFFER: Jahrbücher f. wiss. Bot. 28 (1895) 224, 228.

[4]) FISCHER: Untersuchungen (1909) 95.

[5]) VAN'T HOFF: Lagerung der Atome im Raume (II. Aufl. (1894) 29) hat generell die verschiedenen, damals noch nicht experimentell realisierten Möglichkeiten entwickelt.

Im übrigen siehe:

FAJANS: Z. physikal. Chem. 73 (1910) 25 u. 75 (1910) 232.

ROSENTHALER: Biochem. Z. 14 (1908) 238, 17 (1909) 257, 19 (1909) 186, 26 (1910) 1.

HERZOG in OPPENHEIMER: Fermente 3. Aufl. Allgem. Teil 198; dort weitere Lit.

[6]) Vielleicht sind die skizzierten Wege überhaupt nicht prinzipiell verschieden und werden durch künftige Forschung einheitlich einem Begriff (Anlagerung?) subsummiert.

[7]) BYK hat seine Befunde über die Wirkung zirkular polarisierten Lichtes [Z. physikal. Chem. 49 (1904) 641 insbes. 670] biologisch verwertet; allerdings nicht im Hinblick auf die Bildung optisch aktiver Stoffe in der

§ 2.

Der von E. Fischer (1894) entwickelte Gedanke einer vorübergehenden additionellen Bindung der Kohlensäure oder eines näheren oder entfernteren Reduktionsproduktes derselben an einen Bestandteil des Pflanzenkörpers kehrt in der Literatur mit Baeyer (1870) und Hoppe-Seyler (1879) beginnend, zunächst vereinzelt, später mit zunehmender Häufigkeit wieder [1]). In allgemeiner Fassung gibt ihn Pfeffer (1881) [2]) mit den Worten: „So werden wohl auch die endlich Stärke bildenden Atome und Moleküle in irgend einer Phase des Assimilationsprozesses nicht einfach mechanisch in dem Chlorophyllapparat verteilt, sondern integrierende Bestandteile dieses gewesen sein, die weiterhin abgespalten wurden." Bei den mehr spezialisierten Ausführungen anderer Autoren werden bei im einzelnen recht verschiedenartiger Begründung dieser Vorstellung als Anlagerungskörper vorzugsweise Chlorophyll oder Eiweißstoffe bzw. Aminosäuren oder Säureamide beigezogen.

Den Gedanken einer Anlagerung der Kohlensäure selbst an Chlorophyll vertrat als erster Hoppe-Seyler [3]) (1879). Er führte den Verlust des Assimilationsvermögens, der bei gleichbleibenden optischen Eigenschaften des Chlorophylls mit dem Tode eintrete, darauf zurück, daß die Kohlensäure bindende Atomgruppe irgendwie verändert werde, wodurch die nicht affizierte farbgebende an der Ausübung der Reduktionsarbeit gehindert werde. 1887 nahm Hansen [4]) ebenso eine

---

Ontogenese, dazu scheint die Differenz der Wirkungen auf die optischen Antipoden zu gering und der Anteil zirkular polarisierten Lichtes am Himmelslichte zu klein, sondern vom phylogenetischen Standpunkt, um das erste Auftreten optisch aktiver Körper zu erklären. Diese, einmal gegeben, konnten in der dargelegten Weise die Quelle neuer sein. Vgl. Padoa: Acc. Reale dei Lincei. Ser. 5. 18 II (1909) 390 und die dort zit. Lit.

[1]) Stohmann [Z. f. Biologie 31 (1894) 390], den Fischer nennt, habe ich weggelassen, weil seine ganz allgemein gehaltenen Darlegungen eine Anlagerung des Formaldehydes und anderer Rohstoffe an das Protoplasma annehmen und mit dessen Bildung rechnen. Sie fallen daher mehr in den Rahmen der spekulativen Betrachtungen, die mehrfach über „Assimilation" des Protoplasmas, d. h. Neubildung von solchem in seiner spezifischen Eigenart, bei der als unerläßlich erkannten Gegenwart, besser Mitwirkung, bereits vorhandenen und ebenso herzuleitenden Plasmas geäußert wurden. (Vgl. auch die „metabolistische" Auffassung von Kassowitz: Allgem. Biologie I (1899) 217 ff. oder Bot. Kongreß Wien (1905) wiss. Ergebnisse S. 216.

[2]) Pfeffer: Physiologie I. Aufl. Bd. 1. 219. II. Aufl. 339. Vgl. ferner Euler: Pflanzenchemie II/III 119 u. 210.

[3]) Hoppe-Seyler: Z. physiolog. Chem. 3 (1879) 341.

Ihm hat sich Tschirch [Untersuchungen über Chlorophyll (1884) 4] angeschlossen. Siehe vorn S. 29.

[4]) Hansen: Würzburger Arbeiten 3 (1888) 429. Nach Lippmann: Zuckerarten (1764) wäre hier auch Moll zu nennen.

lockere Bindung der Kohlensäure an Chlorophyll an, wobei dieses aktiv jene anziehend gedacht wurde. Damit suchte HANSEN die Tatsache, daß mit steigender Temperatur trotz des Sinkens der Löslichkeit von Gasen (CO_2) die Intensität der Assimilation zunimmt, zu erklären.

HOPPE-SEYLER's Idee, es bedürfe einer Vereinigung des Licht absorbierenden Farbstoffes mit der Kohlensäure, um die Reduktion der letzteren zu ermöglichen, kehrt nach längerer Pause bei HÄLLSTRÖM [1]) (1905) wieder, wenn dieser, einer Anregung LUTHER's folgend, ein kernsynthetisches Zusammentreten der Kohlensäure mit Chlorophyll zu einem lichtempfindlichen Derivat annimmt, welch letzteres weiterhin eben durch Lichtstrahlen in Kohlenhydrat, Chlorophyll und Sauerstoff zerlegt werde. Entsprechend begründet BAUR [2]) (1913) seine Forderung einer Bindung Kohlensäure-Chlorophyll damit, daß dadurch der Kohlensäure Farbe verliehen werde, wodurch sie der Einwirkung der Lichtstrahlen erst zugänglich werde.

Weiterhin sind WILLSTÄTTER und STOLL [3]) zu nennen, die ihre früher vermerkte Ansicht von der Entstehung einer dissociabelen Chlorophyll-Kohlensäureverbindung durch den experimentellen Nachweis eines Auftretens derselben in kolloidaler Chlorophyllösung zu stützen vermochten [4]). Neben dieser erst im Chloroplasten eintretenden Bindung nehmen beide Autoren die Ausrüstung des Blattes mit einem anderweitigen Kohlensäureabsorbens an, das den Zutritt der letzteren zum Chlorophyllkorn vermittele. Auch dafür werden bestätigende Experimentalbefunde mitgeteilt. Diese Einrichtung bezwecke eine Erhöhung des Kohlensäuredruckes. Über die chemische Natur des solcherart absorbierenden Stoffes enthalten sich WILLSTÄTTER und STOLL zunächst eines Urteils, weisen immerhin auf die Möglichkeit hin, daß Aminosäuren oder Eiweißstoffe unter Bildung von Carbaminoverbindungen derart fungieren könnten [5]) [6]).

[1]) HÄLLSTRÖM: Chem. Ber. 38 II (1905) 2288.

[2]) BAUR: Die Naturwissenschaften 1 (1913) 475.

[3]) WILLSTÄTTER u. STOLL: Sitzungsber. der Berliner Akademie. 1915. XX. 345.

[4]) Ebenda: 338.

[5]) Daß die von NATHANSOHN beobachtete Kohlensäurespeicherung bei Submersen auf den gleichen, also rein physikalischen Ursachen beruhe, erscheint unwahrscheinlich. NATHANSOHN negiert dies ausdrücklich und hebt den regulatorischen Charakter der von ihm studierten Erscheinung hervor, die alternden aber assimilationstüchtigen Pflanzen fehle und mit Zunahme der Kohlensäuretension sinke usw. (Ber. der Leipziger Akademie 59 (1907) 211 insbes. 219 u. 220.) WILLSTÄTTER u. STOLL fanden hingegen ihre Kohlensäureabsorption bei erfrorenen, dürren Blättern, bei Pulver aus getrockneten Brennesselblättern u. dgl. (l. c. 342 u. 344).

[6]) Vgl. zu dieser Absorption NEUBERG's Arbeiten über kolloidale Erdalkalisalze. (Biochem. Z. 9 (1908) 537 insbes. 548.)

Letzteren Gedanken einer Vereinigung von Kohlensäure mit Aminosäuren finde ich zuerst bei SIEGFRIED [1]), den chemische Versuchsresultate zu dieser Meinung veranlaßten. FISCHER [2]) schloß sich ihm in der Folge an, indem er unter Präzisierung seiner früheren Ausführungen bestimmt schon für Kohlensäure an Anlagerung glaubte und Proteïnkörper als dazu geeignet anführte. Weiterhin folge Reduktion, Sauerstoff und wahrscheinlich ein Formaldehydderivat liefernd, dieses polymerisiere zu Zucker, sei es in dem bestehenden asymmetrischen Komplex, sei es nach vorausgehender Abspaltung und neuer Bindung.

Unter den Vorstellungen von Anlagerung eines der Reduktionsprodukte gebührt der BAEYER'schen [3]) die erste Stelle, weil durch sie die Idee einer Addition überhaupt eingeführt wurde. Wie bereits früher mitgeteilt, waren es Kohlenoxyd und Chlorophyll, deren Vereinigung BAEYER annahm.

Häufiger wurde jedoch einer Bindung des Formaldehydes das Wort geredet; so von BACH [4]) (1893), der Eiweiß als Absorbens für diesen in der früher beschriebenen Weise zur Stützung seiner Hypothese heranzog.

In gleichem Sinne hat sich mehrfach EULER [5]) ausgesprochen, nachdem inzwischen BLUM [6]) darauf aufmerksam gemacht hatte, daß Formaldehyd mit Eiweiß chemisch reagiere und besonders SCHIFF [7]) Verlauf und Produkte dieser Einwirkung des Näheren studiert hatte. Die Anlagerung vollzieht sich danach an der Aminogruppe (NH_2), der Aldehyd wird als Methylen gebunden nach dem Schema $R \cdot N = CH_2$. Demgemäß geben andere Amine die gleiche Reaktion. Doch hält es EULER für ausgeschlossen, daß Aminoverbindungen wie Glycocoll, Asparagin, Tyrosin in der Pflanze in dieser Weise wirken, da ihn seine Versuche dahin belehrten, daß die Additionsprodukte genannter Körper mit Formaldehyd in wässeriger Lösung bei großer Verdünnung in ihre Komponenten zerfallen, bzw. sich unter diesen Umständen überhaupt nicht bilden. Er

[1]) SIEGFRIED: Z. physiolog. Chem. 44 (1905) 85 und Ergebnisse der Physiologie 9 (1910) 334. Siehe vorn S. 30.

Wenn EULER in einem ohne Quellenangabe gebrachten Vermerke (Pflanzenchemie II/III 119) andeutet, PFEFFER habe an eine Bindung, wie sie in Carbaminsäure vorliege, gedacht, so muß dies nach brieflicher Mitteilung PFEFFER's auf einem Irrtum beruhen.

[2]) E. FISCHER: Organ. Synthese und Biologie. Faraday Lecture gehalten 1907. II. Aufl. (1912) 8.

[3]) Siehe vorn S. 6.

[4]) BACH: Moniteur scientifique IV. Ser. 7 (1893) 669.

[5]) EULER: Chem. Ber. 37 III (1904) 3413. Arkiv f. Kemi etc. I (1903) 329 u. 347. Pflanzenchemie II/III 121, allgemeiner ebenda: 119 u. 210.

[6]) BLUM: Z. physiolog. Chem. 22 (1896/97) 127.

[7]) SCHIFF, Liebig's Annalen: 310 (1900) 25. Weitere Lit. da und bei EULER an der eben genannten Stelle (Arkiv) S. 348 Anmerk.

tritt daher für den Fall, daß Formaldehyd überhaupt entstehe, für dessen Vereinigung mit Proteïnen ein. EULER denkt an eine Aldehydbindung vornehmlich um deswillen, weil wie DELÉPINE gezeigt habe, das System Formaldehyd, Sauerstoff, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie vollständig in Kohlensäure und Wasser umgewandelt werde.

In der gleichen Weise, als Methylenverbindung, formuliert SCHRYVER [1]) seine Anlagerungsverbindung Formaldehyd-Chlorophyll, durch deren Entstehung die Giftwirkung des Aldehydes hintangehalten werde.



Zwecks weiterer Verarbeitung erfolge Hydrolyse, Formaldehyd regenerierend. Das ist ungefähr das Gegenteil des von E. FISCHER vorgebrachten Gedankens, demzufolge aus den vorn angeführten Gründen gerade während des Bestehens der Bindung die Synthese sich vollziehen solle.

Entsprechende Ausführungen für Ameisensäure sind mir nicht bekannt, doch sind für diese ähnliche Additionsverbindungen in der chemischen Literatur angegeben. Auch in diesem Falle vermittelt die Aminogruppe die Anlagerung, wobei Formylverbindungen R · NH · CHO entstehen, wie z. B. Formyl-p-Amido Benzoësäure [2]): HOOC ⟨⟩ NH · CHO oder Formyl-Glycin [3]): $COOH \cdot CH_2(NH \cdot CHO)$ und Formyl-Leucin: $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{COOH}_{NH \cdot CHO}$. Die Verseifung unter Rückbildung von Ameisensäure ist leicht durchführbar [4]).

Anhangsweise sei zugefügt, daß EULER und FINCKE die Synthese während der Bindung konstruktiv ausgemalt haben. Ersterer [5]) mit folgendem Schema, das eben von einer Formylverbindung ausgehend, wiederholt Aldolkondensation voraussetzt [6]):

$$R^* \cdot CH : O + HCH : O = R^* \cdot CH(OH) \cdot CH : O \text{ usw.}$$

[1]) SCHRYVER: Proc. Roy. Soc. Ser. B. Vol. 82 (1910) 226.
Eine experimentelle Begründung der Bindungsannahme sieht SCHRYVER darin, daß die charakteristische Farbenreaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin erst nach längerem Stehen oder Erhitzen auf 100° eintritt, sowie darin, daß der Aldehyd nach wiederholtem Abdampfen der extrahierten Lösung noch nachweisbar. Siehe dazu CURTIUS u. FRANZEN: Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie, Abteilg. A. (1912) 7. Abhandlg. 16 u. 17.

[2]) ZEHRA: Chem. Ber. 23 II (1890) 3633.

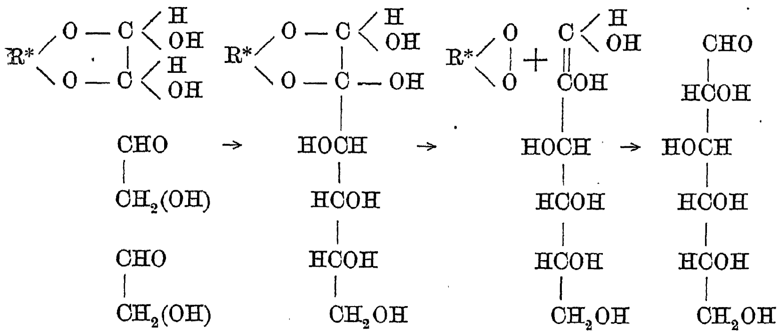
[3]) FISCHER u. WARBURG: Chem. Ber. 38 III (1905) 3997 (Untersuchungen über Aminosäure, Polypeptide u. Proteïne 149).

[4]) Dieselben an gleicher Stelle.

[5]) EULER: Pflanzenchemie II/III S. 121.

[6]) Siehe vorn S. 6 (WURTZ).

Fincke [1]) mit nachstehenden Symbolen, Glycolaldehyd benutzend [2]):



In beiden Fällen ist der Komplex R* aktiv gedacht und wird das Auftreten von intermediären Spaltprodukten ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom vermieden.

Ich möchte zu diesen Gedanken über Reduktion und Synthese während des Bestehens einer Bindung bemerken, daß man wohl am einfachsten nach erfolgter Reduktion ein Loslösen gefolgt von neuer andersartiger Anlagerung annimmt. Denn es soll sich alsdann die Kohlenstoffkette bilden; dazu muß das jeweilige Endglied derart strukturiert sein, daß es wiederum zur Aufnahme eines neuen Gliedes befähigt erscheint. Dieser Forderung genügen Aldehyde (Aldolkondensation), und speziell Formaldehyd wie Glycolaldehyd liefern dabei Produkte, die den Aufbau von Zuckern besitzen. Das aufzunehmende Glied, das durch die Anlagerung seinerseits aufnehmendes Endglied wird, läßt sich leichter frei vorstellen als wiederum selbst an einen großen Komplex gekettet. Obgleich natürlich auch letztere Möglichkeit denkbar, wobei dann bei der schließlichen Abspaltung des fertigen Zuckers das vorübergehend durch Vermittlung der zusammentretenden Aldehydgruppen entstandene Riesenmolekül wieder zerfiele. Nicht recht ersichtlich ist, warum bei Fincke zwei Aldehydmoleküle aus ihrer Bindung wieder befreit sein sollen, während ein drittes festgehalten wird.

§ 3.

Die experimentell chemische Wertung [3]) der verschiedenen, im ersten Kapitel aufgezählten Hypothesen hat zu prüfen, inwieweit die angenommenen Zwischenprodukte

1. aus Kohlensäure, bzw. Kohlendioxyd und Wasser, sich darstellen und
2. in Zucker überführen lassen?

Dabei sind die Bedingungen des Umsatzes im Hinblick auf den

---

[1]) Fincke: Biochem. Z. 61 (1914) 161.

[2]) Über die durch die obere Zeile des Schemas ausgedrückten Gedanken siehe vorn S. 21.

[3]) Siehe dazu den zusammenfassenden Vortrag von Meldola: Journ. Chem Soc. 89 (1906) 749.

Gedanken einer Übertragung auf das Geschehen im Organismus zu berücksichtigen.

Im Anschluß daran soll der Arbeiten gedacht werden, in welchen mit oder ohne Mitwirkung von Chlorophyll aber unter Ausschluß der lebenden Zelle — und des überlebenden Chloroplasten [1]) — eine Zuckersynthese aus Kohlensäure angestrebt wird mit dem Bemühen, die Zwischenprodukte der Reaktion zu fassen. Auch hierbei sind die Versuchsbedingungen im Hinblick auf die Möglichkeit einer Verwirklichung im Organismus zu prüfen. Besondere Beachtung verdienen aus naheliegenden Gründen Untersuchungen mit Licht als Energiequelle [2]).

Zunächst soll aus Gründen der Zweckmäßigkeit die Überführung der verschiedenen, supponierten Zwischenprodukte, wie sie nach Abschluß der Reduktionsarbeit gegeben gedacht werden, in Zucker betrachtet werden. Diese ist für Formaldehyd zweifelsfrei festgestellt. Denn nachdem als erster BUTLEROW [3]), auf dessen Befunden BAEYER

---

[1]) Vgl. MOLISCH: Bot. Z. 62 (1904) 1 insbes. 5. Ferner im folgenden S. 88.

[2]) In einer Fußnote (S. 37) habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß alle Hypothesen chemischer Forschung entstammen. Es handelt sich dabei um die organische Chemie, wie sie oben an erster Stelle (Punkt 1 und 2) aufgeführt ist. Meine Darstellung schlägt demnach hier eine der historischen Entwicklung entgegengesetzte Richtung ein, denn dort wurde zuerst die Möglichkeit der Überführung erkannt und daraus die Hypothese abgeleitet. Man sollte glauben, die anschließend zu besprechenden Arbeiten hätten sich für die Hypothesenbildung besonders fruchtbar erweisen müssen. Dem ist nicht so und zwar um deswillen, weil mit verschwindenden Ausnahmen lediglich nach solchen Reaktionsprodukten gefahndet wurde, welche nach den bestehenden Vorstellungsbildern zu erwarten waren. Die Menge der Nebenprodukte dürfte ein anderes Vorgehen verboten haben.

[3]) Allgemeines über Zuckersynthesen:

FISCHER: Synthesen in der Zuckergruppe I—III. (In: Untersuchungen, 1. 30. 76. [I u. II auch Chem. Ber. 23 II (1890) 2114 und 27 III (1894) 3189].

ARMSTRONG: Zuckerarten 103.

MEYER-JACOBSON: Lehrbuch Bd. I² 979.

LIPPMANN: Zuckerarten 1707.

TOLLENS: Kohlenhydrate 46.

CZAPEK: Biochemie I. 243 ff.

Die Originalliteratur über Aufbau aus Formaldehyd in folgenden Abhandlungen. Dabei sind nur Arbeiten zitiert, die experimentellen Fortschritt bedeuten, ohne daß der Wert anderer, die durch berechtigte Kritik zur schärferen Begründung Veranlassung gaben, geleugnet werden soll. [So TOLLENS: Chem. Ber. 19 II (1886) 2133 bes. 2136.]

BUTLEROW: Liebig's Annalen 120 (1861) 296.

O. LOEW: Journ. prakt. Chem. 33 (1886) 321.

— Chem. Ber. 20 I (1887) 142.

— „ „ 21 I (1888) 270.

— „ „ 22 I (1889) 470.

LOEW hat späterhin mehrfach gegen Übergehung seiner Arbeiten pro-

basierte, aus diesem eine zuckerartige Substanz gewonnen hatte und nachdem LOEW diese Ergebnisse in mehrfacher Hinsicht entwickelt, auch die Zuckernatur des Produktes (Formose) sichergestellt hatte, gelang es E. FISCHER durch Reindarstellung und Identifizierung der im Reaktionsgemisch vorhandenen α-Acrose (= d l-Fructose) und deren Verwandlung in natürlich vorkommende Zucker (d-Fructose und d-Glucose) den Ring zu schließen und den Weg zur Synthese dieser Naturprodukte ausgehend von Formaldehyd zu zeigen [1]).

Da die verschiedenen für diese Synthese unter natürlichen Bedingungen angenommenen Zwischenprodukte durch chemische Experimentalbefunde oder theoretisch chemische Erwägungen eingegeben wurden, will ich die bestehenden Meinungen über den Mechanismus des Zuckeraufbaues im Reagensglase kurz referieren [2]).

Als Mittelglieder zwischen Formaldehyd und Hexose kommen vornehmlich in Frage:

1. Glycolaldehyd ($CH_2(OH) \cdot CHO$) (Diose) mit möglichem weiteren Übergang über Tetrose,

2. die beiden Triosen, Glycerinaldehyd ($CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$) und Dioxyaceton ($CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$), wozu

3. der schrittweise Aufbau, Diose, Triose, Tetrose usw. bis Hexose, jeweils durch Anlagerung von Formaldehyd an das vorausgehende Reaktionsprodukt träte.

Für Glycolaldehyd ist erwiesen, daß er durch passend geleitete Kondensation aus Formaldehyd entsteht [3]) und durch Polymerisation

---

testiert z. B. Journ. prakt. Chem. 92 (1915) 133. Ich verweise diesbezügl. auf die historische Notiz von FISCHER (Untersuchungen: S. 13 u. S. 159).

E. FISCHER: Chem. Ber 21 I (1888) 988 insbes. 989 ff. (Untersuchungen S. 159).

E. FISCHER u. PASSMORE: Chem. Ber. 22 I (1889) 359 (Untersuchungen S. 271).

E. FISCHER: Chem. Ber. 23 I (1890) 370 und 799 (Untersuchungen S. 330 u. 355).

E. FISCHER: Chem. Ber. 23 II (1890) 2114 insbes. 2126 ff. und die anderen oben genannten Zusammenfassungen dieses Forschers. Dort weitere Literatur.

[1]) Über sonstige Produkte bei diesen Kondensationen siehe außer den folgenden Ausführungen: MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I¹. 695 und I². 981.

[2]) Dieser Abschnitt steht somit in engster Beziehung zu den Ausführungen S. 20. Da zuweilen die Betrachtungen nicht erkennen lassen, ob der Autor allein die Reaktion in vitro oder daneben das Geschehen in der Pflanze im Auge hat, habe ich im Interesse übersichtlicher Darstellung einzelne Wiederholungen nicht gescheut, dieselben aber tunlichst beschränkt.

[3]) H. u. A. EULER: Chem. Ber. 39 I (1906) 39 u. 45. Siehe auch PECHMANN: Chem. Ber. 30 III (1897) 2460, PRIBRAM u. FRANKE: M. f. Chem. 33 (1911) 415.

Tetrose[1]) und Hexose[2]) zu liefern vermag. Bei der Zuckersynthese von Glycolaldehyd ausgehend tritt außerdem Pentose auf, was in irgendeiner Weise Depolymerisation voraussetzt[3]).

Von den beiden Triosen läßt sich Dioxyaceton aus Formaldehyd gewinnen[4]), während das Gleiche für den isomeren Aldehyd, soweit ich sehe, nicht absolut sichersteht[5]). Unzweifelhaft ist hinwiederum die Kondensation des Dioxyacetons zu α-Acrose[6]) (= d l-Fructose) und der Glycerose (nach der gewählten Darstellungsweise variierendes Gemenge der beiden Triosen[7])) zu demselben Zucker[8]), endlich die des Glycerinaldehydes zu β-Acrose[9]).

Es kann jedoch nicht ohne weiteres angenommen werden, daß der Aufbau vom Formaldehyd ausgehend, entweder nur über Diose oder ausschließlich über Triosen verläuft, denkbar ist, daß im Reaktionsgemisch beiderlei Zwischensubstanzen nebeneinander in Erscheinung treten, sei es, daß Glycolaldehyd wieder mit Formaldehyd reagiert oder dieser sich unmittelbar bald zwei Moleküle zu Diose, bald drei zu Triose verdichtet[10]). H. und A. EULER fanden bei Einwirkung von Calciumcarbonat auf Formaldehyd, sofern sie die Reaktion vorzeitig abbrachen, nur Glycolaldehyd und Dioxyaceton, nach Glycerinaldehyd suchten sie dabei vergebens. Führten sie die Umsetzung zu Ende, so resultierte als Hauptprodukt i-Arabinose d. h. eine Pentose[11]).

[1]) FISCHER u. LANDSTEINER: Chem. Ber. 25 II (1892) 2553, Untersuch. 480. FISCHER: Chem. Ber. 27 III (1894) 3200, Untersuch. 42. Die dort gegebene Vermutung, es handele sich um Aldotetrose, da die Bildung durch Aldolkondensation aus Glycolaldehyd erfolge, hat NEUBERG verifiziert. (Chem. Ber. 35 III (1902) 2630.

[2]) FENTON: J. Chem. Soc. 71 (1897) 375. Weitere Lit. bei MELDOLA: J. Chem. Soc. 89 (1906) 762.

[3]) NEUBERG: Biochem. Z. 12 (1908) 339. Vgl. dazu CZAPEK: Biochemie I. 264.

[4]) H. u. A. EULER: Chem. Ber. 39 I (1906) 45.

[5]) Siehe aber zu diesen Angaben NEF's S. 20 angeführte Arbeiten.

[6]) WOHL u. NEUBERG: Chem. Ber. 33 III (1900) 3098.

[7]) MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I. S. 121/122 und die dort zit. Lit.

[8]) FISCHER: Chem. Ber. 20 II (1887) 3384; Untersuchungen 259.
— Chem. Ber. 22 I (1889) 97; Untersuchungen 267.
— „ „ 23 II (1890) 2114 insbes. 2128; Untersuch. 15.

[9]) WOHL u. NEUBERG: Chem. Ber. 33 III (1900) 3108 (β-Acrose ist frei noch nicht gewonnen).

[10]) PILOTY: Chem. Ber. 30 III (1897) 3168 nimmt zwei Arten der Kondensation des Formaldehydes an, einmal über Glycolaldehyd zu Glycerinaldehyd und daneben das Reagieren von zwei Formaldehydmolekülen mit einem dritten derart, daß Dioxyaceton entstehe.

[11]) H. u. A. EULER: Chem. Ber. 39 I (1906) 45.

Die Literatur über Pentosensynthese habe ich hier im allgemeinen übergangen, da ich glaube früher (S. 39) dargetan zu haben, daß diese Körper in der Pflanze entweder Hexosenabbau ihr Dasein verdanken, oder falls sie

Überdies sind neben den Kondensationen Molekülspaltungen, die zu neuen im direkten Aufbau nicht erzeugten Körpern führen oder führen können, anzunehmen. Errechnet doch NEF [1]) für eine schwach alkalische Lösung von Formose (oder schließlich jeder einfachen Zuckerart) einen Gleichgewichtszustand zwischen nicht weniger als 116 Komponenten. Derselbe Autor [2]) bestreitet, wie das schon früher mitgeteilt, das Auftreten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton bei der Polymerisation des Formaldehydes zu Zucker, was den vorstehenden Angaben ergänzend nachgetragen sei.

Für den schrittweisen Aufbau könnten Vorstellungen von O. LOEW [3]) betreffend den Verlauf der Kondensation durch Kalk angezogen werden:

$$\mathrm{Ca}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{HO\cdot CH_2\cdot OH}\\ \mathrm{HO\cdot CH_2\cdot OH}\end{array} = \mathrm{Ca}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{O\cdot CH_2\cdot OH}\\ \diagdown \mathrm{O\cdot CH_2\cdot OH}\end{array} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{Ca}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCH_2\cdot OH}\\ \diagdown \mathrm{OCH_2\cdot OH}\end{array} = \mathrm{CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot OCaOH},$$ worauf das Spiel von neuem beginnen könne.

FRANZEN und HAUCK [4]) bringen im vorigen Jahre ganz ähnliche Formulierungen, nur gehen sie von einer aldehydärmeren Verbindung aus $[\mathrm{CH_2(OH)\cdot OCa(OH)}]$ und haben demgemäß obige Verschiebung der Bindung $[\mathrm{CH_2OH\cdot O\cdot Ca\cdot O\cdot CH_2OH} \rightarrow \mathrm{CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot Ca(OH)}]$ innerhalb des Moleküls nicht, dafür eine entsprechende Umsetzung zwischen zwei Molekülen:

$$\mathrm{CH_2}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCaOH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{array} + \mathrm{CH_2}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCaOH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{array} = \begin{array}{c}\mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{array} - \mathrm{CH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCaOH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{array} + \mathrm{Ca(OH)_2},$$

Wie früher erwähnt, begründet BAUR die von ihm für das Geschehen in der Pflanze vorgesehene unmittelbare Kondensation des Formaldehydes zu Hexose mit einem chemisch theoretischen Argument, wenn er annimmt, daß die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms die Bildung der fünf- und sechsgliedrigen Ketten begünstigen. Da die eben besprochenen Arbeiten ergeben, daß in vitro, wo diese Einflüsse in gleicher Weise sich geltend machen müßten, Intermediärprodukte auftreten, wird man BAUR's Gedanken zur

unmittelbar aufgebaut werden, dies durch eine Nebenreaktion geschieht, die bei ihrer Bildung Halt macht und nicht weiter zu Hexosen usw. führt. (Siehe über Pentosensynthesen: MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I [2] S. 948.)

[1]) NEF: Liebig's Annalen 376 (1910) 109.

[2]) Ebenda 40 u. 111.

[3]) O. LOEW: Chem. Ber. 22 I (1889) 474.

[4]) FRANZEN u. HAUCK: J. prakt. Chem. N. F. 91 (1915) 269. Vgl. LÖB u. PULVERMACHER: Biochem. Z. 23 (1910) 26.

Stützung der Vorstellung eines zwischengliedlosen Aufbaues in der Natur nicht gut verwerten können; eher erscheint derselbe geeignet, das Ansteigen bis zu Hexosen und das Haltmachen gerade bei diesen, d. h. also das starke Vorherrschen der sechsgliedrigen Kohlenstoffketten, zu erklären [1]).

Mit dem Vorgetragenen ist zugleich dargetan, daß und wie die Zuckersynthese aus den verschiedenen angezogenen Intermediärsubstanzen sich vollziehen kann, und damit die Anschauungen, die ohne Zuhülfenahme von Formaldehyd mit Glycolaldehyd oder einem anderen dieser Stoffe arbeiten, in der hier betrachteten Richtung beleuchtet.

Wenn ich zufüge, daß die mitbesprochene Glycerose auch ausgehend vom Glycerin, sei es durch Oxydation mit verd. Salpetersäure [2]), sei es durch Licht mit Katalysator [3]), dargestellt werden kann, so ist zugleich die Zuckersynthese aus Glycerin abgehandelt.

Die im Reaktionsgemisch [4]) zuerst von E. FISCHER aufgefundene α-Acrose ist identisch mit dl-Fructose [5]), also optisch inaktiv, was bei dem gänzlichen Fehlen von asymmetrischen Bedingungen nicht überraschen kann. Den Weg, welchen FISCHER einschlug, um daraus den optisch aktiven, natürlich vorkommenden Zucker (d-Fructose) zu gewinnen, kann ich übergehen, da die Synthese in der Pflanze, wie oben ausgeführt, sich unter asymmetrischen Bedingungen vollzieht, ein optisch aktives Produkt also unmittelbar erwarten läßt. Noch weit umständlichere Operationen als zu dieser Isolierung waren für FISCHER notwendig, um von d-Fructose zu d-Glucose zu gelangen. Ihre Wiedergabe kann ich mir gleichfalls sparen, da LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN [6]) gezeigt haben, daß d-Fructose, d-Glucose (und d-Mannose) in alkalischer Lösung bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes automatisch ineinander übergehen.

Damit, mit Hexosen also, muß ich diese Betrachtungen schließen. Denn die Synthese der hauptsächlichsten natürlich vorkommenden Disaccharide steht bis heute aus. Namentlich hat

---

[1]) Eine andere Erklärung der letztgenannten Erfahrung versucht FINCKE. Er nimmt, wie wiederholt erwähnt, Glycolaldehyd als Zwischenprodukt und begründet mit dieser Annahme das Überwiegen von Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen (2, 6, 12, 18) in der offenen unverzweigten Kette des Moleküls [Z. f. Untersuch. von Nahrungs- und Genußmitteln 28 (1914) 1].

[2]) FISCHER u. TAFEL: Chem. Ber. 20 I (1887) 1088; Untersuch. 242 und Chem. Ber. 23 II (1890) 2114; Untersuch. 1 insbes. 11.

[3]) NEUBERG: Biochem. Z. 13 (1908) 316.

[4]) Siehe im folgenden S. 89.

[5]) Ob α-Acrose, also Ketose, primär im Reaktionsgemisch entstehe oder erst bei den Isolierungsmanipulationen gebildet werde, ist noch nicht völlig aufgehellt. Wahrscheinlicher erscheint die erstere Alternative. (Siehe: MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I 980.)

[6]) Siehe MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I. 917 oder CZAPEK: Biochemie I. 263. An beiden Stellen Literatur.

[1]) FISCHER: (Synthesen in der Zuckergruppe III, in Untersuchungen 91) und ARMSTRONG (Zuckerarten 112) haben das, nach beider Ansicht Unzulängliche, bisher Erreichte zusammengestellt. Danach ist bis jetzt die Synthese folgender Disaccharide gelungen: Isomaltose, Galaktosidoglucose (Melibiose?), Glucosidogalaktose, Galaktosidogalaktose, Isolactose und Isotrehalose.

[2]) So schließt BAUR Milchsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure aus, erblickt in Äpfel- und Citronensäure als Reserve fungierende Kondensationsprodukte, wonach seine Reduktionskette folgende Glieder umfaßt: Oxalsäure, Ameisensäure und Glycolsäure.

von Pflanzensäuren zu Zucker zu gelangen, als dies vom Formaldehyd ausgehend der Fall ist, weshalb, um das vorweg zu nehmen, die LIEBIG'sche Hypothese, wenn man ihr die Auslegung gibt, daß aus einem Endglied der Säurenreihe sofort Zucker werde, in dieser Richtung schwächer fundiert erscheint als die Formaldehydhypothese. Immerhin ist ein Übergang von Carbonsäuren in Kohlenhydrate möglich. Dabei sollen im Hinblick auf spätere Betrachtungen nach dem Verhalten der Carboxylgruppe zwei prinzipiell verschiedene Arten der Überführung unterschieden werden.

Einmal kann die Umwandlung sich derart vollziehen, daß die Carboxylgruppe ausscheidet, d. h. als Kohlensäure abgespalten wird, während der danach verbleibende Rest der Verarbeitung unterliegt. Oder aber die Carboxylgruppe nimmt unter entsprechender Reduktion am weiteren Verlauf der Umsetzungen teil, so daß ihr Kohlenstoffatom schließlich mit im Zuckermolekül erscheint.

Zu erstgenannter Kategorie gehört eigentlich schon die im ersten Kapitel aufgeführte [1]) ERLENMEYER'sche Spaltung der α-Oxysäuren, die z. B. für Glycolsäure zu Formaldehyd führt, und unter anderem durch Licht bei Gegenwart von Uransalz verursacht wird:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ \dot{H} \end{matrix} \rightarrow CH_2(OH)_2 + HCOOH.$$

Besonderes Interesse verdient die von FENTON [2]) entdeckte Überführung der weitverbreiteten Weinsäure, hervorgerufen durch Licht bei Gegenwart von Sauerstoff und Ferrosalz, in Dioxymaleïnsäure, welch letztere beim Erwärmen (50—60°) in Glycolaldehyd und Kohlendioxyd zerfällt:

$$\begin{matrix} CHOH\cdot COOH \\ | \\ CHOH\cdot COOH \\ \text{Weinsäure} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} COH\cdot COOH \\ \| \\ COH\cdot COOH \\ \text{Dioxymaleïnsäure} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHO \\ \text{Glycolaldehyd.} \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Die gleiche Zerlegung bewirkt nach NEUBERG und SCHWENK [3]) Hefe bei Zimmertemperatur.

In ähnlicher Weise wie Dioxymaleïnsäure wird nach NEUBERG und KERB [4]) Oxybrenztraubensäure durch Enzym gespalten, ebenfalls Glycolaldehyd und Kohlensäure liefernd [5]):

---

[1]) Siehe vorn S. 7.

[2]) FENTON: Journ. Chem. Soc. 67 (1895) 779 und 71 (1897) 375. JACKSON: ebenda 77 (1900) 129. Weitere Arbeiten bei MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I [2] 1247 und MELDOLA: Journ. Chem. Soc. 89 (1906) 749.

[3]) Biochem. Z. 71 (1915) 104.

[4]) NEUBERG u. KERB: Biochem. Z. 53 (1913) 416 zit. nach FINCKE: ebenda 61 (1914) 159.

[5]) Weiteres im folgenden S. 132. NEUBERG u. PETERSON: Biochem. Z.

$$\begin{matrix} CH_2OH & & CH_2OH & \\ \cdot & \rightarrow & \cdot & + CO_2 \\ CO\cdot COOH & & CHO & \end{matrix}$$

Oxybrenztraubens. Glycolaldehyd.

Wie der entstehende Glycolaldehyd in Zucker verwandelt werden kann, ist bereits besprochen.

Es werden diese Reaktionen für die Überführung von Säuren in Zucker, wie sie etwa in reifenden Früchten sich vollzieht [1]), bedeutungsvoll sein, da ein Teil des Säurekohlenstoffs auf diese Art unmittelbar, d. h. ohne Übergang in Kohlensäure und Rückwärtsassimilation, nutzbar gemacht wird. Wird hingegen die Säure als Mittelglied zwischen Kohlendioxyd und Kohlenhydrat genommen, so kann ersichtlich diese Art der Umsetzung nur dann die Einsicht fördern, wenn ein besonders gangbarer Weg von Kohlensäure zu Carbonsäure, in den vorbesprochenen Fällen zu Weinsäure oder Oxybrenztraubensäure führt [2]). Dabei ist überdies zu berücksichtigen, daß alsdann die Entstehung der zum weiteren Aufbau benutzten Alkohol-, Carbonyl- usw.-Gruppen [3]) das Interesse in erster Linie in Anspruch nehmen müßte, wogegen die ohnehin abspaltende Carboxylgruppe zurückträte.

Für weit wichtiger halte ich aus diesen Gründen die Reaktionen, durch welche eine Reduktion der Carboxylgruppen erreicht wird. In diesem Sinne sind bisher in der Literatur die Pflanzensäuren immer als Glieder der Reduktionskette genommen worden — Liebig ordnet sie nach dem Reduktionsgrade und Baur gelangt über sie zum Formaldehyd als Ausgang der Synthese. Dafür spielen sie aber nach meiner Auffassung nur dann eine entscheidende Rolle, wenn Reduktion der Carboxylgruppe vorausgesetzt wird. Denn die oben angeführten Spaltungen sind für die Vermittlung zwischen Kohlensäure und Kohlenhydrat keine Reduktionen, wenn auch eines der Spaltprodukte nach dem

67 (1914) 63 geben einige entsprechende unter geringer Sauerstoffaufnahme verlaufende Säurespaltungen im Sonnenlicht bei Gegenwart von Eisensalz (auch anderen).

Z. B.: $CH_3\cdot CH(OH)\cdot COONa + O = CH_3CHO + NaHCO_3$
(Milchsäure → Acetaldehyd)

$COOH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COOK + 2\,O = CHO\cdot CHO + H_2O + CO_2 + KHCO_3.$
(Weinsäure → Glyoxal)

Ähnlich wurde bei Äpfel-, Bernstein- und Citronensäure Carbonatbildung festgestellt. Vgl. ferner Neuberg: Biochem. Z. 13 (1908) 305 und 29 (1910) 279.

[1]) Siehe im folgenden S. 130.

[2]) Zu Glycolsäure siehe S. 75 (Baur).

[3]) Daß diese Gruppen direkt oder mittelbar aber ohne Umweg über Zucker und dergleichen aus Kohlensäure hervorgehen müßten, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Anderenfalls wäre überhaupt kein Substanzgewinn bei diesem Prozeß denkbar.

oder durch den Verlust der Carboxylgruppe in der empirischen Formel stärker reduziert erscheint als die Muttersubstanz. Es ist daher unbestreitbar, daß die Hypothesen, die Pflanzensäuren als Intermediärprodukte ansehen, chemisch in der Weise zu prüfen sind, daß die Reduktionsmöglichkeiten der Carboxylgruppe untersucht werden.

Die Bedeutung dieser Frage für das vorliegende Problem bleibt nicht auf die LIEBIG-BAUR'sche Hypothese beschränkt. Wenn man mit SIEGFRIED eine Anlagerung der Kohlensäure an Aminosäuren annimmt derart, daß die Carboxylgruppe entsteht, oder wenn man allgemeiner den Stoff, an den diese Angliederung erfolgt, überhaupt nicht näher präzisiert, dagegen das Auftreten der Carboxylgruppe voraussetzt, so muß gleichfalls der nächste Schritt, wie das SIEGFRIED ausgesprochen hat, die Reduktion dieser Carboxylgruppe sein.[1])

Eine Reduktion[2]) dieser Gruppe ist im allgemeinen nicht leicht durchführbar[3]). Sie gelingt am ehesten bei Anhydriden (einschl. Lactonen) und bei Estern. Besondere Schwierigkeiten bietet es, die Reaktion derart zu leiten, daß dieselbe auf der Stufe der Aldehyde Halt macht und nicht stärker reduzierte Produkte liefert[4]).

Zwar enthalten die Hexosen neben einer Carbonylgruppe fünf Alkoholgruppen, so daß zunächst kein Grund vorzuliegen scheint, die Überführung gerade in Aldehyd besonders zu betonen. Doch erscheinen die Aldehyde bei ihrer Neigung zu Polymerisationen zur Erklärung des Zustandekommens der Kettenbildung (Synthese) weit besser geeignet als Alkohole, so daß man immer wieder dazu geführt wird, in erster Linie an sie zu denken.

Verhältnismäßig leicht können gewisse hochmolekulare Oxysäuren, deren Konstitution die Bildung beständiger Lactone erlaubt, in Aldehyde verwandelt werden. Dabei sind es aber eben jene und nicht die freien Säuren, die der Reduktion erliegen.

So konnte E. FISCHER[5]) Hexonsäuren durch Natriumamalgam in Aldehyd d. h. Zucker verwandeln, z. B. Gluconsäure ($COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$) in Glucose ($CHO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$), Mannonsäure in Mannose, Galaktonsäure in

---

[1]) Erwägungen, die in der Kohlensäure die Carboxylgruppe annehmen, sind hier ausgeschaltet. Vgl. S. 7 (ERLENMEYER).

[2]) Von Berücksichtigung solcher Reaktionen, welche sich gewaltsamer Hülfsmittel bedienen, sehe ich, wenn nicht ein besonderer Grund vorliegt, ab. So läßt sich bekanntlich (Lehrbücher) aus einwertigen aliphatischen Monocarbonsäuren Aldehyd gewinnen, wenn man deren Calciumsalz mit ameisensaurem Calcium der trockenen Destillation unterwirft oder wenn ein Gemisch der Fettsäure mit überschüssiger Ameisensäure bei 300° über Titanoxyd geleitet wird (Chem. Centralbl. 1912 I. 1290).

[3]) EULER: Pflanzenchemie. I. 13.

[4]) MEYER-JACOBSON: Lehrbuch. I^1 651.

[5]) FISCHER: Chem. Ber. 22^{II} (1889) 2204; Untersuch. 315. — Chem. Ber. 23^{I} (1890) 930; Untersuch. 317.

Galaktose. Demselben Forscher[1]) gelang es mit seinen Mitarbeitern zweibasische Polyoxysäuren auf dem Wege über Aldehydsäuren in einbasische überzuführen und aus diesen wie oben Zucker zu erhalten. Alles durch Behandlung der Lactone, soweit die Reduktion der Carboxylgruppe in Betracht kam, mit Natriumamalgam. Aus Zuckersäure ($COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$) wurde Glucuronsäure ($COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$), aus dieser Gulonsäure ($COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$) und daraus Gulose. Schleimsäure ergab über Galaktonsäure Galaktose.

Daß dabei aus der Säure direkt Zucker entsteht, ist für vorliegende Frage von geringerer Bedeutung und erklärt sich eben damit, daß abgesehen von der Carboxylgruppe das Hexosenmolekül in der zu reduzierenden Säure vorgebildet ist.

Doch ist auch für niedrig molekulare Säuren die Reduktion der Carboxylgruppe gelungen. Ich beginne für diese mit einer jüngst von Baur[2]) im Sinne seiner Auffassung gegebenen Zusammenstellung, begnüge mich aber unter Verweisung auf vorn Gesagtes mit der Mitteilung dessen, was sich auf die Durchführbarkeit der Reaktionen in vitro bezieht. Das erste Glied Oxalsäure sei vorläufig gegeben gedacht. Die Verwandlung von dieser in Ameisensäure ist auf verschiedene Weise möglich[3]). Baur hält Photolyse durch Uransalze für die Form, die physiologischem Geschehen am nächsten kommen dürfte. Zu Glycolsäure wird Oxalsäure durch Wasserstoff, der sich ohne erhebliche Überspannnung an Platinelektroden entwickelt, da derartig beschaffener Wasserstoff aus Ameisensäure (mit Platinschwarz usw.) erhalten werde, denkt Baur an eine wie folgt zu formulierende Umsetzung:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,HCOOH \rightarrow CH_2 \cdot OH \cdot COOH + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Oxalsäure Ameisensäure Glycolsäure.

Die Glycolsäure zerfalle bei Anwesenheit von Kupfer-, Eisen- oder Uransalz in Formaldehyd und Ameisensäure[4]). Der Angelpunkt liegt entsprechend dem vorher Gesagten in der Bildung der Glycolsäure aus Oxalsäure mit Ameisensäure als Reduktionsmittel, weil dadurch die Reduktion einer Carboxylgruppe gegeben ist. Baur[5]) hat die Realisation dieser Umsetzung angestrebt und tatsächlich Glycolsäure erhalten, aber

[1]) Fischer u. Piloty: Chem. Ber. 24 I (1891) 521; Untersuch. 381. Fischer u. Hertz: Chem. Ber. 25 I (1892) 1247; Untersuch. 459.
[2]) Baur: Naturwissenschaften 1 (1913) 475. Z. physikal. Chem. 63 (1908) 683 u. 72 (1910) 336.
[3]) Meyer-Jacobson: Lehrbuch I[1] 510.
[4]) Vergl. vorn S. 7 u. 72.
[5]) Baur: Chem. Ber. 46 I (1913) 852.

nur in geringen Mengen, daß er sich auf qualitativen Nachweis beschränken mußte[1]). Sollte sich — BAUR denkt im Organismus an Reduktasen als Hülfsmittel — diese Reaktion in irgendeiner Weise modifiziert mit besserer Ausbeute wiederholen lassen, so verdient sie sicher Beachtung in physiologischer Hinsicht, wenn auch vielleicht nicht so sehr gerade für das Problem der Kohlensäureassimilation. Jedenfalls bin ich geneigt, diesen Punkt für wesentlicher zu halten als die von PARNAS[2]) kritisierte Zerlegung der Glycolsäure[3]), die im Rahmen der mehrfach angeführten[4]), auch durch Licht und Katalysator erreichbaren Umsetzungen bleibt.

Durch heftigere Eingriffe ist Reduktion der Oxalsäure oder einer ihrer Carboxylgruppen mehrfach verwirklicht worden[5]), sei es, daß Natriumamalgam oder Magnesium und Wasser als Reduktionsmittel dienten, oder daß elektrochemisch gearbeitet wurde. Dabei wurde Glyoxylsäure[6]) oder Glycolsäure[7]) erhalten. W. TRAUBE[8]) hat die Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam auf den Diäthylester der Oxalsäure besonders eingehend untersucht. Er findet als Hauptprodukt Glyoxylsäure (bzw. deren Äthylester), daneben Ester der Oxymalonsäure, Desoxalsäure, Traubensäure und Glycolsäure neben einigen weiteren.

Für Ameisensäure endlich konnte vor einigen Jahren FENTON[9]) zeigen, daß deren Reduktion zu Formaldehyd mit Hilfe von metallischem Magnesium in wässeriger Lösung durchgeführt werden kann.

Es ist also ersichtlich eine Überführung von Carbonsäuren in stärker reduzierte Stoffe unter Angreifen der Carboxylgruppe möglich. Wobei, abgesehen von den unmittelbar Hexosen liefernden Hexonsäuren, Produkte auftreten können, die unter geeigneten Bedingungen nachweislich zu Zucker kondensierbar sind. Diese Feststellung mag genügen und von Aufzählung der Arbeiten, welche die gegenseitige Verwandlung der Pflanzensäuren zum Gegenstand haben, abgesehen werden[10]).

[1]) Zwischenprodukt soll Glyoxalsäure sein.
[2]) PARNAS: Die Naturwissenschaften 1 (1913) 819.
[3]) BAUR: l. c. S. 854.
[4]) Vgl. vorn S. 7 u. 72.
[5]) Lit. bei MEYER-JACOBSON: Lehrbuch I² S. 311.
[6]) TAFEL u. FRIEDRICHS: Chem. Ber. 37 III (1904) 3189.
[7]) AVERY u. DALES: Chem. Ber. 32 II (1899) 2237.
[8]) W. TRAUBE: Chem. Ber. 40 III (1907) 4942.
[9]) FENTON: Journ. Chem. Soc. 91 (1907) 690.
[10]) Außer den Genannten wäre noch KOENIGS: Chem. Ber. 25 I (1892) 800 und die bei diesem aufgeführten Arbeiten BRUNNER's nachzusehen.

BAUR, FRANZEN, TRIER in den mehrfach zitierten Abhandlungen bringen ebenfalls einiges; vgl. auch die einschlägigen Kapitel bei MEYER-JACOBSON.

[1]) Meyer-Jacobson: Lehrbuch I[2] 306/7. Z. B. metallisches Kalium oder Natrium bei 360 ⁰ (Kolbe u. Schmidt); Alkalihydrite bei 80 ⁰ (Moissan).

[2]) Baur: Z. physikal. Chem. 63 (1908) 683.

[3]) Derselbe: Ebenda: 91 (1915) 75.

[4]) Meyer-Jacobson: I[1] 512/3. Dort wird Ameisensäure das erste Reduktionsprodukt der Kohlensäure genannt.

[5]) Ballo und besonders Lieben: M. f. Chem. 16 (1895) 211 und 18 (1897) 582.

[6]) Ich nenne Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur, Na-Amalgam, Al-Amalgam, Elektrolyse, stille Entladung usw. Siehe auch im folgenden S. 81.

[7]) Bredig u. Carter: Chem. Ber. 47 I (1914) 541.

[8]) Wieland: Chem. Ber. 45 I (1912) 679 insbes. 685.

zwecks Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten höherer Formiatausbeute [1]).

Im Hinblick auf die Frage, in welcher Form unterliegt in der Natur das Kohlendioxyd der Reduktion, sei auf folgende Befunde bei Verwandlung von diesem in Ameisensäure besonders hingewiesen. LIEBEN [2]) stellte mit rein chemischen Mitteln (Amalgame) fest, daß Bicarbonat am ausgiebigsten reduziert wird, Carbonat nur in Spuren und freies gelöstes Dioxyd nur durch Natriumamalgam, während andere Amalgame, die Bicarbonat angriffen, bei freiem Dioxyd wirkungslos blieben. COEHN und JAHN [3]) folgern aus ihren Versuchen: 1. da es unmöglich, Kohlensäure in sauerer Lösung zu reduzieren, kann es nicht das undissoziierte Molekül sein, auf welches Wasserstoff wirkt, 2. ebensowenig wird das CO_3''-Jon reduziert, denn bei Carbonatlösung bleibt die Reaktion aus, 3. da dieselbe aber bei Bicarbonatlösung gelingt, muß es das HCO_3'-Jon sein, das angegriffen wird. Bei BREDIG und CARTER [4]) zeigt sich das gleiche, doch tritt mehr die Bedeutung des CO_2 Partiärdruckes, der in Bicarbonat weit höher ist als in Carbonat, zutage.

Über die eifrig gesuchte direkte Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd liegt eine ziemlich beträchtliche Zahl Erfolg angebender Arbeiten vor. Doch hat ein großer Teil derselben vor schärferer Kritik nicht bestehen können, so daß MELDOLA [5]) 1906 zum Schlusse kommt, diese Überführung sei noch nicht einwandfrei bewiesen. Dies gilt besonders für die von BACH [6]) behauptete photochemische Reduktion der Kohlensäure, die EULER [7]) widerlegte. Hingegen ist eine weitere Angabe BACH's [8]), daß mit Palladium-Wasserstoff die Reduktion

---

[1]) Ich entnehme BREDIG u. CARTER folgende Zahlen:

Katalysator (Palladiummohr)	Angewandt in 200 ccm Wasser	T.	Gasdruck in Atmosphären	Zeit in Stunden	Ausbeute in Prozent derer, die zu erwarten war, wenn alles Carbonat usw. in Formiat verwandelt wurde
0 gr	10 gr $KHCO_3$	70°	H_2 60	24	0,6 %
1,5 „	10 „ $KHCO_3$	70°	H_2 60	23	74,7 %
1,5 „	0,4 „ $CaCO_3$	70°	H_2 50, CO_2 20	4,5	100 %
1,5 „	10,6 „ Na_2CO_3	70°	H_2 60	7	0,4 %
1,5 „	9,5 „ $Na_2B_4O_7$	70°	H_2 30, CO_2 30	16	21,7 %

[2]) Siehe vorige Seite Anmerk. 5.

[3]) COEHN u. JAHN: Chem. Ber. 37 III (1904) 2836.

[4]) Siehe vorige Seite Anmerk. 7.

[5]) MELDOLA: Journ. Chem. Soc. 89 (1906) 749.

) BACH: C. R. 116 (1893) 1145 und 1389.

[7]) EULER: Chem. Ber. 37 III (1904) 3411. Siehe auch EULER: Z. physiolog. Chem. 59 (1909) 124 und die dort angeführte Bestätigung seiner Befunde durch BACH selbst [Chem. Ber. 39 II (1906) 1672] und andere.

[8]) BACH: C. R. 126 (1898) 476.

zu Formaldehyd gelänge, meines Wissens ohne Widerspruch geblieben [1]. Einige später erschienene Arbeiten (Löb, Stoklasa u. A.) sollen erst im folgenden [2]) Besprechung finden. Hier, wo es überhaupt nur darauf ankommt, die Möglichkeit der Überführung in Formaldehyd darzutun, seien allein die Untersuchungen Fenton's [3]) angeführt. Diesem gelang es mit Hilfe von Magnesium in wässeriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur aus Kohlensäure Formaldehyd zu gewinnen. Seine Entdeckung verdient um so mehr Interesse als früher Maly [4]), Ballo [5]), Lieben [6]) eine Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure vermittels Kalium-, Natrium-, Barium- und Aluminium-Amalgam bewerkstelligt hatten, aber Ballo und Lieben — Maly hat es nicht geprüft — mit Magnesium keinen Erfolg verzeichnen konnten. Damit nähme das Magnesium, zumal Fenton eine Intermediärbildung von Ameisensäure bei der Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd nicht für wahrscheinlich hält, eine gewisse Sonderstellung ein, durch die der von Willstätter entdeckte Magnesiumgehalt des Chlorophylls möglicherweise eine tiefere Begründung erfährt, doch scheint es mir verfrüht, heute schon darüber spekulieren zu wollen [7]) [8]).

Mit der Realisierung dieser direkten Reduktion zu Formaldehyd verliert die von Baeyer vorausgesetzte Dissoziation des Kohlendioxydes in Kohlenoxyd und Sauerstoff naturgemäß an Interesse. Jedoch findet Löb unter Einwirkung der dunklen Entladung eine Kohlensäurezerlegung im Sinne Baeyer's, worüber im folgenden [9]) nachzusehen ist. Dort auch Einiges über die von demselben Forscher beobachtete Bildung von Glycolaldehyd [10]).

Da demnach die Möglichkeit einer direkten Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd feststeht, erhebt sich die Frage, welche chemischen Gründe — die Betrachtung der physiologischen folgt später — zur Annahme eines stufenweisen Reaktionsverlaufs im Sinne Baur's veranlassen können. Baur führt die beiden folgenden an, einmal sollen vorhandene Zwischenglieder selten oder nie übersprungen werden, ferner, daß die Reduktion zu Oxal-

[1]) Vgl. die auf der vorigen Seite mitgeteilten Befunde von Bredig u. Carter.

[2]) S. 81 ff.

[3]) Fenton: Journ. Chem. Soc. 91 (1907) 687.

[4]) Maly: Liebig's Annalen 135 (1865) 119.

[5]) Ballo: Chem. Ber. 17 (1884) 7.

[6]) Lieben: Monatshefte f. Chem. 16 (1895) 211 und 18 (1897) 582.

[7]) Armstrong: Zuckerarten 108.

[8]) Vgl. ferner die Angaben Lieben's [Monatshefte f. Chem. 16 (1895) 211 und 18 (1897) 582] und die Bemerkungen Coehn's [Chem. Ber. 37 III (1904) 2836] über die ungleiche Reduktionskraft des durch verschiedene Metalle entwickelten „nascierenden“ Wasserstoffs.

[9]) S. 81.

[10]) Über die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd (unter Druck) vgl. Bredig [Chem. Z. 38 (1914) 680].

säure eines um $^1/_3$—$^1/_4$ geringeren Energieaufwandes bedürfe als die zu Formaldehyd. Ich kann mich zu diesen rein chemischen Fragen nur mit Vorbehalt äußern, die Entscheidung schließlich den Chemikern überlassend. Zu ersterem Punkte erscheint es, die Gültigkeit des allgemeinen Satzes vorausgesetzt, zweifelhaft, ob man die von BAUR angenommenen Säuren uneingeschränkt Zwischenglieder nennen kann. Wohl sind sie das bezüglich des Reduktionsgrades. Ob aber dieser Gesichtspunkt allein maßgebend ist, ob insbesondere die Oxalsäure als Zwischenstufe zwischen Kohlensäure und Ameisensäure eingeschaltet werden kann oder gar muß, erscheint mir anfechtbar. PARNAS [1]) hat in der Tat bereits Einwände dagegen erhoben, indem er darauf hinweist, daß in vitro die Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure bzw. Formaldehyd durch Alkalien oder DEWARDA'sche Legierung keinenfalls über Oxalsäure verlaufe, da diese, mit den gleichen Mitteln behandelt, andere Produkte liefere [2]).

Unter gleicher Reserve scheint mir bis jetzt keine Veranlassung vorzuliegen, der BAUR'sche Auffassung, der Energiehub werde in zwei oder drei Stufen von der Pflanze ausgeführt, einen Vorzug einzuräumen vor der, daß die gleiche Endleistung in derselben Zeit und unter Verwendung derselben Energiequelle in einem Zuge vollbracht werde.

Ein Rückblick auf die Ergebnisse dieses Kapitels lehrt, daß unter den supponierten Zwischengliedern der Formaldehyd vom chemischen Standpunkt am besten den an ein Intermediärprodukt zu stellenden Anforderungen genügt. Er eignet sich gut zum Aufbau der Kohlenhydrate und kann durch Reduktion direkt oder mittelbar aus Kohlensäure gewonnen werden. Diese letztere Tatsache verleiht ihm eine gewisse Überlegenheit über andere gleicherweise zur Zuckersynthese taugliche Stoffe, wie z. B. Glycolaldehyd [3]) oder Glycerin [4]). Doch darf nicht übersehen werden, daß im Hinblick auf die BAEYER'sche Hypothese der Formaldehyd während nunmehr nahezu fünf Dezennien das bevorzugteste Objekt für derartige Untersuchungen gewesen ist.

Als weiteres beachtenswertes Reduktionsprodukt der Kohlensäure möchte ich die Ameisensäure hervorheben, mag man sie als Übergangsglied zwischen dieser und Formaldehyd nehmen oder nicht.

Der Oxalsäure scheint, schon rein chemisch betrachtet, geringere Bedeutung zuzukommen.

[1]) PARNAS: Die Naturwissenschaften 1 (1913) 819.

[2]) Vgl. z. B. LIEBEN: M. f. Chem. 16 (1895) 239; COEHN u. JAHN: Chem. Ber. 37 III (1904) 2842; F. FISCHER u. PRZIZA: Chem. Ber. 47 I (1914) 256.

[3]) Siehe im folgenden S. 82.

[4]) Ein gangbarer Weg von Kohlendioxyd zu Glycerin ist mir nicht bekannt, womit dieses aus dieser Betrachtung ausscheiden kann. Zur Zuckerbildung in der Pflanze ist dasselbe andererseits besser geeignet als Formaldehyd (siehe S. 137) und auch im Tierkörper kann dasselbe glatt zum Glucoseaufbau verwertet werden. (NEUBERG in OPPENHEIMER: Handbuch d. Biochem. Ergänzungsband (1913) S. 571 und im folgenden S. 140 A. 2.) Über Glycerinsynthesen siehe PILOTY: Chem. Ber. 30 III (1897) 3161.

Auch die übrigen Pflanzensäuren können nur als Glieder der Reduktionsreihe angesehen werden, wobei mit einer Reduktion der Carboxylgruppe unbedingt zu rechnen ist.

Schließlich konnten für die Vorstellung einer Anlagerung, sei es der Kohlensäure selbst, sei es eines der Reduktionsprodukte, chemischerseits triftige Argumente vorgetragen werden.

§ 6.

In abweichender Weise sind die Forscher an das Problem herangetreten, die es versuchten, durch Einwirkung physikalischer Agentien, mit oder ohne Sensibilisator, eine Kohlensäurereduktion zu erzielen und die Produkte derselben, sowie eventuelle Zwischenglieder zu fassen. So wurde der Einfluß der stillen elektrischen Entladung, nachdem bereits BERTHELOT [1]) und LOSANITSCH mit JOVITSCHITSCH [2]) und Andere [3]) deren Einfluß geprüft und mit ihrer Hilfe aus Kohlensäure mit Wasser oder Wasserstoff Ameisensäure erhalten hatten, besonders eingehend und gerade im Hinblick auf das Assimilationsproblem von W. LÖB [4]) studiert. An dieser Stelle interessieren in erster Linie seine Versuche mit feuchter Kohlensäure. Primär sollen aus Kohlendioxyd Kohlenoxyd und Sauerstoff entstehen [5]), also eine Spaltung im Sinne BAEYER's eintreten. Dann reagiere Kohlenoxyd mit Wasser und bilde Ameisensäure (CHOOH) oder, wieder rückwärts Kohlendioxyd, und Wasserstoff. Dieser trete mit Kohlenoxyd zu Formaldehyd [6]) zusammen. Es ergeben sich danach die bereits mitgeteilten Phasen der Formaldehydbildung [7]):

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$CO + H_2 = CH_2O.$$

---

1) BERTHELOT: Essay de Mécanique Chimique 2 (1879) 379 zit. nach LÖB.
— C. R. 126 (1898) 610.
— C. R. 131 (1900) 772.

2) LOSANITSCH u. JOVITSCHITSCH: Chem. Ber. 30 I (1897) 135.

3) Ältere Literatur bei LÖB: Landwirt. Jahrbücher 35 (1906) 543; darunter BRODIE, der bereits 1873 aus CO_2 und H_2 Formaldehydentstehung angibt.

4) W. LÖB: Landwirt. Jahrbücher 35 (1906) 541.
(Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 282.)

5) Siehe dazu die Befunde von COEHN u. SIEPER im folgenden S. 82. Ferner die Angaben von HOLST jr. (Chem. Jahresb. 1909 I S. 598) über Einwirkung der stillen Entladung auf feuchtes und auf trockenes Kohlendioxyd.

6) Qualitativ nachgewiesen nach PILHASHY mit Phenylhydrazin, konzent. Schwefelsäure; quantitativ bestimmt noch VAN ROMIJN (LÖB l. c. 556).

7) Die Gesamtheit der bei Einwirkung der dunklen Entladung auf feuchte Kohlensäure eintretenden Reaktionen formuliert LÖB wie folgt:

$$CO_2 = CO + O;\quad CO + H_2O = HCOOH;\quad CO + H_2O = CO_2 + H_2;$$
$$3\,O_2 = 2\,O_3;\quad 2\,H_2 + 2\,O_3 = 2\,H_2O_2 + O_2;\quad H_2 + CO = H_2CO.$$

Eine erhebliche Steigerung der Formaldehyd- und Ameisensäureausbeute wurde erzielt, wenn ein Sauerstoffdepolarisator (unter anderem Chlorophyll) zugesetzt wurde. Die oben mitgeteilten Zwischenreaktionen wurden derart geprüft, daß die supponierten Stoffgemische ihrerseits als Ausgangssystem exponiert wurden. Diesen ergänzenden Versuchen entnehme ich noch die Tatsache, daß Glycolaldehyd aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unmittelbar entstehend vorgestellt wird [1]). Die von Löb gefundene Formaldehydbildung hat Gibson [2]) bestätigt [3]).

Intensiver wurde in den letzten Jahren der Einfluß des ultravioletten Lichtes oder wie für die Mehrzahl der Experimente richtiger gesagt wird, des an ultravioletten Strahlen reichen Lichtes der Quarz-Quecksilber-Lampe untersucht [4]). Zunächst sind mancherlei Widersprüche zwischen den einzelnen Angaben zu verzeichnen. H. Thiele [5]) bestrahlte ein Gemisch von feuchter Kohlensäure und Wasserstoff im Quarzgefäß ohne Erfolg, ebenso Kohlenoxyd und Wasserstoff, die keine Ameisensäure ergaben [6]). Berthelot und Gaudechon [7]) erhielten sowohl aus Kohlendioxyd wie aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Bestrahlung Formaldehyd; eine merkliche Wasserzersetzung jedoch nur dann, wenn ein reduzierender Stoff, als solcher konnte Kohlenoxyd fungieren, zugesetzt wurde. Stoklasa und Zdobnicky [8]) fanden im System Kaliumhydroxyd, Kohlensäure und Wasser, wenn überhaupt, nur Spuren von Formaldehyd, geben aber eine reichliche Bildung desselben an, wenn dabei Wasserstoff im Reaktionsgefäß entwickelt, also in statu nascendi geboten wurde. War wohl Wasserstoff aber nicht in statu nascendi zugegen, so konnte im Gegensatz zu Berthelot und Gaudechon kein Formaldehyd nachgewiesen werden. Dagegen behaupten wieder Usher und Priestley [9]) bei der Bestrahlung einer wässerigen Lösung von Kohlendioxyd mit der Quarz-Quecksilber-Lampe die Bildung von Formaldehyd [10]).

---

1) Löb: l. c. S. 550/551.

2) Gibson: Annals of Bot. 22 (1908) 118; siehe aber im folgenden S. 94.

3) Weitere Literatur bei Benrath: Photochemie (1912) 189.

4) Siehe im folgenden S. 84.

5) Thiele: Chem. Ber. 40 III (1907) 4914.

6) Thiele: Z. angew. Chemie 22 II (1909) 2483.

7) Berthelot u. Gaudechon: C. R. 150 (1910) 1692.

8) Stoklasa u. Zdobnicky: Biochem. Z. 30 (1911) 433. (Wiener Akademie 1910, und im wesentlichen das Gleiche, Monatshefte f. Chemie.)

9) Usher u. Priestley: Proc. Royal. Soc. 84. B. (1912) 102.

10) Spoehr [Biochem. Z. 57 (1913) 110] gibt eine kurze Notiz, derzufolge ihm die Gewinnung von Formaldehyd aus Kohlendioxyd mißlang, auch dann wenn Wasserstoff in statu nascendi und in Entstehung begriffenes Kaliumcarbonat im Reaktionsgefäß vorhanden waren. Er hält eine Nachprüfung der Angaben Stoklasa's für notwendig.

COEHN und SIEPER[1]) kommen in einer sehr sorgfältigen erst im letzten Jahre erschienenen Untersuchung zu folgendem Ergebnis: feuchtes Kohlendioxyd wird weit weniger zerlegt (in CO und O) als trockenes, ersteres nur zu 0,1—0,3 %, letzteres zu 18 %. Dies stimmt mit einer älteren Beobachtung von CHATWICK und RAMSBOTTOM[2]), die Kohlendioxydzerlegung durch Ultraviolett nur für das vollkommen trockene Gas angeben, woraus MELDOLA[3]) folgerte, daß die von BAEYER angenommene Dissoziation des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht eintrete[4]). Kohlendioxyd mit Wasserdampf lieferte COEHN und SIEPER weder Formaldehyd noch Ameisensäure, dasselbe mit Wasserstoff hingegen Formaldehyd aber keine Ameisensäure.

Ersichtlich ist die Methodik vielfach verschieden, bald werden Gase, bald wässerige Lösungen derselben bestrahlt. Aber davon abgesehen, sind noch Widersprüche vorhanden. Der Physiologe wird daher gut daran tun, vor Verwertung der Ergebnisse eine Klärung der Sachlage abzuwarten.

Endlich wurden sogar α- und β-Radiumemanationen herbeigezogen. USHER und PRIESTLEY[5]), ferner STOKLASA mit Mitarbeitern[6]) berichten über derartige Versuche. Sie geben bei langdauernder Bestrahlung (USHER und PRIESTLEY: 4 Wochen) Bildung von Formaldehyd an.

Wasserzersetzung im äußersten Ultraviolett wird von COEHN[7]) mitgeteilt, sie erfolge jedoch nur in bescheidenem Umfange, da offenbar die Wiedervereinigung der Spaltprodukte im feuchten Knallgas sehr rasch veraufe. Sofortiger Verbrauch des Wasserstoffs (oder seine Bindung wie bei BREDIG) würde natürlich hier Abhilfe schaffen.

KERNBAUM[8]) glaubt auf Grund seiner Befunde (Quarz-Quecksilber-Lampe) die Zersetzung, wie folgt formulieren zu können:

$$2\,H_2O = H_2O_2 + H_2.$$

Ich habe diese Versuche mit der stillen Entladung und mit der Quarz-Quecksilber-Lampe nur im Hinblick auf die Reduktion des Kohlendioxydes, nach der die Beteiligten in erster Linie strebten, mitgeteilt. Von einigen, besonders STOKLASA, werden Kondensationen und

1) COEHN u. SIEPER: Z. physikal. Chem. 91 (1916) 347.

2) CHATWICK u. RAMSBOTTOM zit. nach MELDOLA: Chem. Soc. 89 (1906) 759.

3) MELDOLA: Journ. Chem. Soc. 89 (1906) 749.

4) Vgl. S. 81 (LÖB, HOLST jr.).

5) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal Soc. 84. B. (1912) 102.

6) STOKLASA, SEBOR u. ZDOBNICKI: C. R. 156 (1913) 646.

7) COEHN: Chem. Ber. 43 I (1910) 883.

8) KERNBAUM: C. R. 149 (1909) 273. Vgl. WEIGERT: Chem. Wirkungen des Lichtes 19. Anmerk. Bei BENRATH (Photochemie 132) die gleiche Formel wie bei KERNBAUM.

Polymerisationen der Reaktionsprodukte (Formaldehyd) angegeben. STOKLASA gelangte dabei, er hatte Alkali in seinem System, zu zuckerartigen Stoffen [1]), was mit den bekannten früher mitgeteilten Befunden der organischen Chemie übereinstimmt.

PRIZBRAM und FRANKE [2]) erhielten durch Behandlung mit Ultraviolett aus Formaldehyd Glycolaldehyd [3]).

§ 7.

Man hat sich weiterhin die Frage vorgelegt, können die hier benutzten Agentien nicht auch bei der Kohlensäureverarbeitung durch die grüne Pflanze eine Rolle spielen? Für die stille Entladung wird ein Eingreifen unter den Bedingungen der freien Natur, an das BERTHELOT [4]) glaubte, heute von mehreren Seiten [5]) verneint, da Entladungen von hinreichender Intensität zu selten seien [6]).

Gegen die Annahme einer Beteiligung der bei den Versuchen mit der Quarz-Quecksilber-Lampe wirksamen Strahlen bei den Vorgängen in der grünen Pflanze, die STOKLASA [7]) für zulässig hält, haben sich WEIGERT [8]), KLUYVER [9]) und LÖB [10]) erklärt. Tatsächlich spricht bis heute nichts für eine derartige Übertragung, vielmehr stehen derselben gewichtige Bedenken entgegen, welche darin gipfeln, daß jeweils verschiedene Strahlenkategorien als Veranlassung der Umsetzung anzusehen sind.

Das Spektrum des Sonnenlichtes, wie dasselbe nach Durchlaufen der Atmosphäre die Pflanze trifft, und das der genannten Lampe haben allerdings in der Region von 600 $\mu\mu$ (obere Grenze des Lampenlichtes [11])) bis 300 $\mu\mu$ (untere Grenze des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche nach CORNU [12])) Strahlen gemeinsam. Assimilation ist jedoch bekanntlich auch oberhalb dieses Bezirkes möglich, mehrere Autoren verlegen sogar das erste Assimilationsmaximum gerade in dieses Gebiet (vor die Linie B, $\lambda = 687\ \mu\mu$), in welchem die Lampe wenn überhaupt nur äußerst schwache Linien aufweist [13]).

[1]) Biochem. Z. 30 (1911) 433 und 41 (1912) 333.

[2]) PRIZBRAM u. FRANKE: M. f. Chemie 33 (1912) 415; Chem. Ber. 44 I (1911) 1035.

[3]) Daneben höhere Kondensationsprodukte und Ameisensäure. Diese soll durch CANNIZZARO'sche Umlagerung zusammen mit wieder verschwindendem Methylalkohol aus Glycolaldehyd entstehen.

[4]) BERTHELOT: C. R. 131 (1900) 772.

[5]) WEIGERT: Die chem. Wirkungen des Lichtes (1911) 102.
LÖB: Biochem. Z. 43 (1912) 434.

[6]) Nach LÖB: Biochem. Z. 60 (1914) 292 sollen bei der stillen Entladung ultraviolette Strahlen chemisch wirksam sein.

[7]) Biochem. Z. 41 (1912) 333.

[8]) WEIGERT: Chem. Wirkungen des Lichtes S. 102.

[9]) KLUYVER: Öst. Bot. Zeitschr. 63 (1913) 49.

[10]) LÖB: Biochem. Z. 43 (1912) 434.

[11]) PLOTNIKOW: Photochemische Versuchstechnik (1912) 16/17.

[12]) Vielleicht bis 290 $\mu\mu$ [Phys. Jahresbericht 69 III (1913) 201]. Vgl. ferner LENARD u. RAMSAUER [Referat: Meteorolog. Zeitschr. 29 (1912) 150] und LENARD [ebenda 30 (1913) 269].

[13]) PLOTNIKOW an der angef. Stelle bzw. Tafel II daselbst.

Andererseits darf es als mehr als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß für die vorerwähnten Reduktionen mit der Lampe die Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 300 $\mu\mu$, bedeutungsvoll sind. Das erhellt schon aus der Notwendigkeit, eine Lichtquelle zu benutzen, die besonders reich an diesen, mehr noch aus der Untauglichkeit des Glases mit seiner unterhalb 300 $\mu\mu$ vollkommenen Absorption als Zwischenmedium [1]). COEHN und SIEPER [2]) geben übrigens für ihre Versuche bestimmt $\lambda < 254$ als wirksam an. Auch sonst zeigen gerade diese kurzwelligen Strahlen besondere Aktivität, so nach EULER [3]) bei der Spaltung von Milch- und Brenztraubensäure, nach KLUYVER [4]) bei der Schädigung der lebenden Pflanzenzelle, nach THIELE und WOLFF [5]) bei der Vernichtung von Bakterien usw. An ihr Eingreifen bei der Assimilation kann aus dem einfachen Grunde nicht gedacht werden, weil sie, wie mitgeteilt, dem natürlichen Lichte an der Erdoberfläche fehlen. Daher ist es überflüssig zuzufügen, daß sie die Pflanzenzelle töten [6]), daß sie von der Epidermis und in schwächerem Maße von der Cuticula zurückgehalten werden [7]), daß man aus Versuchen HERTEL's die assimilatorische Unwirksamkeit des Lichtes der Magnesiumlinie, 280 $\mu\mu$, unter gewissen begründeten Voraussetzungen erschließen kann [8]).

Gegenüber der somit auf Grund experimenteller Erfahrung wahrscheinlichen Vorstellung eines Eingreifens verschiedener Spektralbezirke bei den in Frage stehenden Vorgängen wäre die gegenteilige weniger plausibele Ansicht durch weitere Versuche zu motivieren. Sollte sich dabei die Durchführbarkeit der künstlichen Reduktionen selbst im Ultraviolett der Sonne (400 bis 300 $\mu\mu$) herausstellen, so bleibt immer noch der Einwand, daß die natür-

[1]) Während der von STOKLASA verwendete Glimmer nach eigener Angabe dieses Autors zwischen λ 350 und 240 noch 60 %, zwischen 240 und 125 noch 10—30 % der Strahlen durchläßt.

[2]) COEHN u. SIEPER: Z. physikal. Chem. 91 (1916) 347. Siehe ferner LADENBURG nach BENRATH: Photochemie 220.

[3]) EULER: Z. physiolog. Chem. 71 (1911) 311.

[4]) KLUYVER: Wiener Akademie 120 I (1911) 1137 ($>$ 300 $\mu\mu$ schädigen nicht). Dort weitere Literatur.

STOKLASA: Ebenda S. 195. HERTEL: Z. allgem. Physiologie 4 (1904) 17 und 5 (1905) 95 insbes. 102—105. Über SCHUMANN-Strahlen (2000 bis 1250 Å) siehe BOVIE: Z. f. Bot. 8 (1916) 392.

[5]) THIELE u. WOLFF: Archiv für Hygiene 57 (1906) 29 u. 60 (1907) 29. (An ersterer Stelle 265—300 $\mu\mu$; an letzterer besonders der Einfluß der Temperatur, der die Unterschiede etwas mildert.)

[6]) Siehe die vorn unter 4 angeführten Arbeiten.

[7]) KÖHLER: Z. f. wiss. Mikroskopie 21 (1904) 129; SCHULZE: Beihefte bot. C. B. 25 (1909) 30 (beide 280 $\mu\mu$); KLUYVER an der angef. Stelle; STAHL: Biologie des Chlorophylls (1909) 89. Ebenso bei STOKLASA und Mitarbeitern kenntlich. (Gewächshauspflanzen sind empfindlicher als Freilandexemplare.)

Doch finde ich nach Abschluß im bot. C. B. 132 (1916 II) 31 ein Referat über eine Abhandlung DANGEARD's, in der weitgehende Unterschiede zwischen den Blättern verschiedener Arten mitgeteilt werden. Einige lassen Strahlen bis 253 $\mu\mu$ durch, andere absorbieren schon von 453 und 404 ab fast vollständig.

[8]) Die Angaben bei HERTEL: Z. f. allgem. Physiologie 4 (1904) 18, 32. Obiger Schluß ist vom Autor nicht gezogen.

liche Assimilation ausschließlich oder zum wenigsten nahezu ausschließlich im sichtbaren Lichte sich vollzieht. Die viel zitierte kurze Mitteilung BONNIER's und MANGIN's [1]) über eine schwache Assimilation im Ultraviolett der Sonne scheint in mehr als einer Richtung dringend der Nachprüfung bedürftig [2]) [3]).

Schließlich könnte man als letzte Ausflucht an eine Entstehung kurzwelliger Strahlen im Blattinneren durch Umwandlung des absorbierten längerwelligen Lichtes denken. Aber auch dafür fehlt jeder experimentell begründete Anhalt. Das Chlorophyll fluoresciert Rot, Lösungen [4]) in der Nachbarschaft von 700 $\mu\mu$, die Chloroplasten nach TSWETT [5]) bei 685—670 und 660—650 $\mu\mu$. Ob das Fluorescenzlicht Anteile im Ultraviolett enthält, ist mir nicht bekannt, meines Wissens auch nicht untersucht. Nach den neueren Arbeiten über Fluorescenz scheint eine kürzere Wellenlänge beim erregten als beim erregenden Licht nicht wahrscheinlich [6]).

Aber ungeachtet des Fehlens dieser Feststellungen muß auf Grund bekannter Erfahrungstatsachen (Fluorescenz des Chlorophylls im Rot, Höhe der Assimilation im Rot) eine der oben angedeuteten Möglichkeit gerade entgegengesetzte Annahme nämlich die, daß Chlorophyll durch Erregung langwelligen, roten Lichtes wirke, entschieden vorgezogen werden [7]).

Im Hinblick auf die oben gegebene Kontroverse scheint eine in den

[1]) BONNIER u. MANGIN: C. R. 102 (1886) 23.

[2]) Einmal im Bezug auf Reinheit und Energiegehalt des von den Filterscheiben durchgelassenen Ultraviolettes; mehr noch im Hinblick auf das benutzte Kriterium, Verschiebung des Quotienten $\frac{CO_2}{O_2}$ von 0,6—0,8 auf 0,8—1,05, das andere Deutungen zuläßt.

[3]) Unbesprochen habe ich unter anderem die mehrfach wiederholte bündige Behauptung STOKLASA's, das Chlorophyll habe die Aufgabe das Ultraviolett zu absorbieren, gelassen, weil sie feststehende Forschungsresultate in einer Weise ignoriert, daß sie wohl kaum weitere Beachtung finden wird. Absorption ultravioletter Strahlen durch Chlorophyll gibt übrigens bereits HANSEN an [Chlorophyll (1889) 81]; wenigstens bis hinab zur Cadmiumlinie 27 ($\lambda = 2099$), von da ab vereitelte die Eigenabsorption des Lösungsmittels weitere Messungen. Genauere Bestimmungen finden sich bei HARTLEY [Journ. Chem. Soc. 59 (1891) 115] sowohl für grüne wie für gelbe Blattfarbstoffe, wobei für erstere z. B. ein Band bei 256—231 $\mu\mu$ mitgeteilt wird. Neuere Autoren sprechen stets nur von „Endabsorption", woraus sich zugleich eine solche zum wenigsten in den nächsten Bezirken des Ultraviolettes erschließen läßt (siehe BONNIER u. MANGIN an der angef. Stelle). Bei kürzeren Wellenlängen absorbiert schießlich das ungefärbte Plasma. Die Angaben von STOKLASA, SEBOR u. SENFT [Beih. Bot. C. B. 30 I (1913) 217] sind textlich wie bildlich zu unvollkommen, um verwertet zu werden.

[4]) Siehe die Zusammenstellung von KONEN in Kayser's Handbuch der Spektroskopie IV. 1128. Neue Angaben bei DHÉRÉ C. R. 158 (1914) 64.

[5]) TSWETT: Bot. Ber. 29 (1911) 744. Vgl. im folgenden S. 150 und die dort gegebene Literatur.

[6]) Handbuch der Naturwissenschaften 3 (1913) 1226 und 6 (1912) 516. Danach dürfte die STOKES'sche Regel, trotz gelegentlicher Ausnahmen, im allgemeinen zutreffen.

[7]) MOLISCH: Bot. Kongreß. Wien (1905) Wiss. Ergeb. S. 186.

letzten Jahren mehrfach gemachte Erfahrung nicht ohne Bedeutung. EULER [1]), BERTHELOT und GAUDECHON [2]), COEHN und SIEPER [3]) wiesen darauf hin, daß gewisse Umsetzungen, die im Ultraviolett von selbst vor sich gehen, im Sonnenlicht der Mitwirkung eines Katalysators bedürfen oder wie COEHN und SIEPER sagen, das Sonnenlicht erfordert einen Katalysator zu einem Effekt, den das Ultraviolett allein erreicht. Es liegt der Gedanke nahe, dem Chlorophyll eine derartige Rolle zu vindizieren. Aber ganz abgesehen von der Bedeutung des Chlorophylls scheint mir der Gedanke Licht plus Katalysator den Beobachtungstatsachen viel besser Rechnung zu tragen und eher eine Übertragung zu erlauben als der einer Einwirkung des Ultravioletts der Sonne [4]).

Im Anschluß daran sei noch einer neuen Veröffentlichung von MOORE und WEBSTER [5]) gedacht, die aus Kohlendioxyd bei Gegenwart von kolloidalem Uranoxyd bzw. Eisenoxydhydrat, als bei der Reaktion nicht veränderten Katalysatoren, durch Bestrahlen mit direktem Sonnenlichte oder mit Ulviol-Quecksilber-Bogen [6]) nach relativ kurzer Zeit Formaldehyd erhielten. Das erinnert an die früher erwähnten [7]) von EULER [8]) kritisierten Befunde BACH's. Bei Vermeidung des diesem vorgeworfenen Fehlers, Verwendung eines organischen Uransalzes, erhielten USHER und PRIESTLEY [9]) nur Ameisensäure und daneben eine zuckerartige Substanz.

Abgesehen von der auf Grund vorstehender Andeutungen möglicherweise vermeidbaren Übertragung des wirksamen Agens, sind natürlich die sonstigen Bedingungen des Umsatzes zu beachten und mit den in der assimilierenden Zelle gegebenen zu vergleichen. So sind einige der vorbesprochenen Reduktionen im Gasraum erzielt. Dabei werden auftretende Stoffe von geringer Gastension der Reaktion entzogen. Innerhalb der Pflanze spielen sich die Vorgänge ausschließlich in Lösungen ab, sei es wässerigen oder anderweitigen, echten oder kolloidalen. Auch in diesem Falle werden Einrichtungen getroffen sein, durch welche bestimmte Produkte ausgeschaltet werden. Es liegt aber kein Grund zur Annahme vor, daß dies gerade dieselben sind, die bei den Umsetzungen im Gasraum ausfielen, usw.

1) EULER: Z. physiolog. Chem. 71 (1911) 311.
2) BERTHELOT u. GAUDECHON: C. R. 157 (1913) 333.
3) COEHN u. SIEPER: Z. physikal. Chem. 91 (1916) 348.
4) Vgl. auch KLUYVER: Öst. Bot. Z. 63 (1913) 49, wo im Hinblick auf NEUBERG's Arbeiten in ähnlicher Weise Stellung genommen wird.
NEUBERG: Biochem. Z. 13 und folgende. Dort auch ältere Autoren.
5) MOORE u. WEBSTER: Proc. Royal. Soc. 87 B. (1914) 163.
Die Befunde werden vornehmlich im Hinblick auf die Entstehung des Lebens auf Erden betrachtet.
6) Ulviollampe, aus Ulviolglas, emittiert Strahlen nicht unter λ 253 $\mu\mu$.
7) BACH: C. R. 116 (1893) 1145.
8) EULER: Z. physiolog. Chem. 59 (1909) 124.
9) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. 78 B. (1906) 322.

Auf die Synthese durch natürliches Licht richteten sich Versuche von INGHILLERI [1]). Er ging von einer Mischung von Formol und Oxalsäure aus und behauptete nach mehrmonatlicher Belichtung die Bildung einer Ketose — Sorbose? — während in dunkel gehaltenen Kontrollröhren neben den Ausgangsmaterialien nur Ameisensäure vorhanden war, die übrigens auch in der belichteten Röhre sich fand. Der Angabe STOKLASA's über das Auftreten von Hexosen wurde schon gedacht [2]).

Von den zahlreichen Arbeiten mit isoliertem Chlorophyll brauchen für meine Zwecke nur die von USHER mit PRIESTLEY und die von SCHRYVER angeführt zu werden, weil diese allein Zwischenprodukte — Formaldehyd — nachzuweisen suchten [3]). Darüber ist im folgenden, Seite 93 ff.. nachzusehen. Andere einschlägige Arbeiten, die sich darauf beschränkten, nach Kohlensäureverbrauch oder noch häufiger nach Sauerstoffproduktion zu forschen, sind, gleichgültig ob sie das gesteckte Ziel erreichten oder nicht, für vorliegende Betrachtung unverwertbar [4]).

§ 8.

Ein nochmaliger Überblick über das vorstehende Kapitel wird zur Anerkennung Veranlassung geben, daß in den letzten Dezennien die chemische Forschung in der Tat qualitativ das Gleiche geleistet hat wie die grüne Pflanze, nämlich eine Zuckersynthese aus Kohlensäure. Es haben sich Andeutungen von Wegen gezeigt, deren Übertragung auf die Vorgänge in der assimilierenden Zelle nicht ausgeschlossen erscheint, doch steht diese Arbeitsrichtung, die nicht nur das Gleiche vollbringen will wie die lebende Pflanze, sondern die zugleich deren Arbeitsweise nachzuahmen und mit deren Hilfsmitteln auszukommen sich bestrebt, noch zu sehr in ihren Anfängen, um schlagende Erfolge aufweisen zu können.

Unter vollster Anerkennung und Würdigung aller dieser Ergebnisse darf andererseits nicht übersehen werden, wie unvollkommen die Resultate der Chemiker bis heute genannt werden müssen, nicht nur wenn man sie wie oben in Ansehung der Methodik, sondern namentlich dann, wenn man sie in quantitativer Hinsicht mit den Leistungen der Pflanze vergleicht. Wie gering z. B. die Laboratoriumsausbeuten an den hier

[1]) INGHILLERI: Z. physiolog. Chem. 71 (1911) 105.
BENRATH: (Photochemie S. 181) leitet aus dieser Möglichkeit einer Lichtkondensation des Formaldehydes einen nach seiner Meinung gewissen Wahrscheinlichkeitsbeweis zugunsten der Formaldehydhypothese her.

[2]) Biochem. Z. 41 (1912) 348. Siehe S. 23; ferner die S. 18, Anmerk. 2 angeführte Polemik mit LÖB.

[3]) Vgl. zu diesen Arbeiten: WARNER: Proc. Royal. Soc. 87 B. (1914) 378 und WAGER: ebenda 386. Beide Autoren halten den auftretenden Aldehyd für ein Zersetzungsprodukt (Oxydationsprodukt) des Chlorophylls.

[4]) Siehe außerdem im Schlußkapitel S. 155.

interessierenden Stoffen waren, zeigt die Bemerkung E. Fischer's [1]), daß ein Kilo Glycerin eine Ausbeute von 0,2 g α-Acrit ergab („Daß eine Fabrik für Acrose hätte entstehen müssen, um uns aus der Verlegenheit zu helfen"). Und wiederum nur ein Bruchteil dieser 0,2 g Acrit wäre als d-Fructose oder d-Glucose erhalten worden. Diese geringen Ausbeuten sind nicht allein darauf zurückzuführen, daß von den gebildeten End- und Zwischenprodukten beim Reinigen usw. namhafte Mengen verloren gehen, sondern und das in erster Linie darauf, daß ganze Reihen verschiedener Umsetzungen nebeneinander verlaufen und der jeweils gesuchte Stoff nur einen vielleicht recht unerheblichen Bruchteil der entstandenen Reaktionsprodukte ausmacht. Man wird weiterhin die Behauptung wagen dürfen, daß gerade diese quantitativ häufig weit überwiegenden „Nebenreaktionen" die verlustreichen Reinigungs- und Isolierungsarbeiten notwendig machen.

In dieser Weise arbeitet die Pflanze nicht. Sie ist wohl die stofflich vollkommenste Fabrik, die man kennt, und verwertet die Zerfallsprodukte ihres Stoffwechsels stets wieder in derart ökonomischer Weise, daß sie außer der Atmungskohlensäure kein Abfallprodukt nach außen abzugeben braucht. Was im Inneren des Pflanzenkörpers als Schlacken, d. h. unverwertbare und nutzlose, aufgestapelte Substanz anzusehen ist, darüber gehen die Meinungen vielfach weit auseinander. Dessenungeachtet steht fest, quantitativ verglichen mit dem Stoffumsatz bei der Assimilation sind es auf jeden Fall nur unbedeutende Mengen. So geringfügig, daß genau besehen für keinen Stoff, dessen Zurechnung zur Kategorie der Abfallsprodukte in Frage steht, bislang mit Sicherheit eine kontinuierliche Zunahme im Verlaufe der Vegetation hat konstatiert werden können [2]).

Damit ich dieses Kapitel trotzdem in verheißungsvollerer Weise schließe, möchte ich darauf hinweisen, daß bei chemischen Synthesen, bei welchen z. B. mehrere Isomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu erwarten waren, manchmal ein Vorwiegen einer oder einiger derselben zu beobachten war [3]). Weiterhin sei darauf aufmerksam gemacht, daß das Studium der Gleichgewichtslagen sowie ihrer möglichen Beein-

---

[1]) Fischer: Chem. Ber. 23 II (1890) 2129. Untersuchungen: 16.

[2]) Das gilt z. B. auch für Calciumoxalat, dessen unter bestimmten Bedingungen erfolgende Wiederverwendung G. Kraus erwies [Flora 83 (1897) 54].

[3]) E. Fischer: Chem. Ber. 27 III (1894) 3230/31. Untersuchungen 74: „Daraus folgt also, daß einzelne Konfigurationen bei der Synthese bevorzugt werden und Gleichberechtigung nur noch für die Spiegelbilder besteht."

Die Kausalerklärung — Primärwirkung, Zwischenglieder, nachträgliche Umlagerung (Gleichgewichtsverschiebung) — muß der Chemie überlassen bleiben. Ob heute schon fundierte Anschauungen vorliegen, ist mir nicht bekannt.

Über optische Isomere siehe vorn S. 59.

flussung und Verschiebung, wie es heute seitens der physikalisch-chemischen Forschung gepflegt wird, vielleicht dazu berufen erscheint, in Zukunft zu zeigen, wie die berührten Schwierigkeiten sich meistern lassen.

Kapitel IV.

Analytisch-chemische Untersuchungen.

§ 1.

Die Wertschätzung, deren sich die analytische Untersuchung als Prüfstein für die Hypothesen oder allgemeiner als Mittel zur Erkenntnis des Geschehens in der Pflanze zu erfreuen hat, ist eine ungleiche. Manche Forscher — ich nenne E. Fischer[1]) — sind geneigt, in derselben die letzte ausschlaggebende Instanz zu erblicken, andere setzen ihre Bedeutung weniger hoch an. Es wird daher empfehlenswert sein, kurz zu beleuchten, was die Pflanzenphysiologie im Hinblick auf das behandelte Problem von dieser Methode zu erhoffen hat.

1. Die gesuchten Stoffe sind Zwischenprodukte, die der weiteren Verarbeitung unterliegen, es ist also von vornherein nicht zu erwarten, daß sie in größeren Mengen anzutreffen sind, und ihr analytischer Nachweis wird, zumal sie unter einer Fülle anderweitiger Substanzen gefunden werden sollen, nur mit den subtilsten aber auch zugleich zuverlässigsten, d. h. spezifischsten Reagentien möglich sein resp. geführt werden dürfen. Aber noch mehr — wie das schon von verschiedenen Seiten ausgesprochen wurde[2]) — ist es überhaupt nicht notwendig, daß nachweisbare Mengen simultan vorhanden sind. Setzt man den Fall, die Kondensation des Ameisenaldehydes zu Hexose verlaufe mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als die Bildung des ersteren aus Kohlensäure, so wird der jeweils entstehende Formaldehyd sofort weiter umgesetzt und entzieht sich damit dem analytischen Nachweis. Man hat es aber wohl nicht nötig, zu derartigen, immerhin hypothetischen Vorstellungen seine Zuflucht zu nehmen. Wenn unter natürlichen Bedingungen die Kohlensäurezufuhr die Geschwindigkeit des Umsatzes regelt, wofür die experimentelle Erfahrung durchaus spricht[3]), wird der

---

[1]) Organ. Synthese und Physiologie S. 8.

[2]) Siehe vorn S. 12 (Reinke, Loew).

[3]) Vgl. z. B. Brown u. Escombe: Phil. Transactions Royal Soc. 193 (1900) 223 und Proc. Royal. Soc. 70 (1902) 397; ferner Blackman u. Matthaei: ebenda 76 B. (1905) 402 und viele andere, schon Godlewski (1873) u. Kreussler (1885), siehe z. B. Jost: Physiologie S. 135 oder andere Lehr- bzw. Handbücher.

gleiche Erfolg erzielt werden. Wenn also ein negativer Befund nicht unbedingt eine Widerlegung einer oder der anderen der Hypothesen bedeutet, so entrücken diese andererseits bei dieser Annahme völlig dem Bereich analytisch-chemischer Prüfung.

2. Hat mit den Hülfsmitteln chemischer Analyse der Nachweis eines Stoffes geführt werden können, so bleibt die Deutung dieses Befundes, und damit die weitere Frage, wann ist man berechtigt, einen einwandfrei nachgewiesenen Stoff mit den chemischen Kennzeichen eines Zwischenproduktes, der zugleich durch verhältnismäßig geringe Quantität physiologischer Wahrscheinlichkeit nach als solches erscheint, mit gutem Recht gerade als ein Glied des Assimilationsprozesses aufzufassen? Spielen sich doch in den assimilierenden Organen neben der Kohlenhydratsynthese eine größere Zahl anders gearteter Umsetzungen (Atmung, Stofftransport, Eiweiß- und Fettbildung, Aufbau des Protoplasten und seiner Organe usw.) ab, die ebenfalls stufenweise verlaufen werden. Wie ist es möglich, da die chemische Analyse lediglich die Resultante aus der Gesamtheit dieser Prozesse zu ziehen imstande ist, hier die unerläßliche Unterscheidung zu treffen?

Zunächst werden, vorläufig allerdings als mehr subjektives Kriterium, die Erfahrungstatsachen der Chemie selbst herangezogen werden müssen. In vielen Fällen namentlich dann, wenn komplizierter gebaute Verbindungen in Betracht kommen, werden die molekulare Zusammensetzung und der molekulare Aufbau wie die dadurch bedingten genetischen Beziehungen eines Stoffes seine Zuordnung ermöglichen oder doch wertvolle Fingerzeige für dieselbe geben. In anderen Fällen, besonders bei den einfacheren End- oder je nachdem Anfangsgliedern der Reihen, werden diese Rückschlüsse, denen, wie erwähnt, eine gewisse Subjektivität untrennbar anhaftet, versagen. Dann muß die Physiologie, die auch für die vorstehend charakterisierten Folgerungen die Oberkontrolle auszuüben hat, herangezogen werden. Ihre Anwendung wird darauf hinzielen müssen, durch Variation der äußeren und falls angängig inneren Bedingungen im Untersuchungsmaterial einzelne bis viele Kategorieen von Umsetzungen vor der analytischen Verarbeitung auszuschalten oder vergleichsweise Organe herbeizuziehen, denen gewisse Prozesse notorisch fehlen, und aus Unterschieden in den Befunden auf die Rolle der analytisch ermittelten Stoffe zu schließen.

Diese allgemeine Erörterung sei mit einigen konkreten, das behandelte Problem betreffenden, Beispielen belegt. Von den neben der Kohlensäureassimilation verlaufenden Umsetzungen sind in erster Linie zu nennen: Atmung, Stickstoffassimilation bis zur Eiweiß- und Proteïdsynthese und Fettbildung neben anderen quantitativ weniger bedeutungsvollen Vorgängen. Nach dem früher Gesagten wird man stickstoffhaltige Stoffe aus chemischen Gründen als Zwischenglieder bei dem Kohlenhydrataufbau ausschalten dürfen und hat dies in der Tat jederzeit

getan, so überzeugt, daß physiologische Kontrolle zumeist stillschweigend für überflüssig angesehen wurde. Wenn man an die chemisch durchführbaren Cyanhydrinsynthesen[1]) denkt, wird man schon dieser Folgerung nicht unbedenklich zustimmen wollen. Noch schwieriger wird die Sonderung von den Intermediärstoffen bei der Fettbildung sein, und ganz besonders heikel wird die Unterscheidung von den möglichen Zwischenprodukten der Atmung sich gestalten. Denn diese stellt, was Anfangs- und Endglieder anbelangt, die direkte Umkehr der Kohlensäureassimilation dar. Der dieselbe, rein chemisch charakterisierende, oxydative Abbau der Kohlenhydrate wird wohl gleichfalls Intermediärprodukte liefern und es erscheint theoretisch durchaus nicht ausgeschlossen, nach anderen mehr oder weniger wahrscheinlich bis sicher, daß dieselben oder einzelne davon mit den Zwischenprodukten des Aufbaues identisch sind. Gibt doch z. B. Lebedew[2]) an, daß Formaldehyd bei der alkoholischen Gärung auftrete.

In dieser zunächst hoffnungslos erscheinenden Fülle der Umsetzungen hilft die zu wenig ausgenutzte Verbindung der chemisch analytischen Untersuchung mit dem physiologischen Experiment, und gerade für die Kohlensäureassimilation befinden wir uns in der glücklichen Lage, daß diese auf grüne, Chlorophyll führende Organe beschränkt ist und in diesen nur bei Belichtung auftritt. In Blättern vor allem werden also nach Belichtung, kürzerer oder längerer, die Zwischenprodukte der Assimilation gesucht werden müssen. Das ist jederzeit so geschehen, aber die Gegenprobe wurde häufig verabsäumt. Stoffe, die sich ebenso in nicht grünen Teilen oder in grünen nach ausgedehnterer Dunkelperiode finden, sind zum wenigsten verdächtig, denn es wird komplizierender Hülfsannahmen bedürfen, ihr Auftreten an diesen Orten bzw. unter diesen Umständen zu erklären, wenn man an ihrer Entstehung bei der Assimilation festhalten will[3]). Diese Andeutungen mögen genügen; weiteres ist unschwer auszudenken. Dabei ist, obige Ausblicke wieder etwas ein-

[1]) Beispiel: Arabinose: $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO + HCN \rightarrow CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CN \rightarrow \underbrace{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH}_{\text{l-Mannonsäure}}$ die nach Fischer's Methode (als Lacton siehe S. 74) in l-Mannose: ($CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$) verwandelt werden kann.

[2]) Lebedew: Biochem. Z. 10 (1908) 454; 20 (1909) 114.
Andere Entstehungsmöglichkeiten für Formaldehyd siehe S. 98.

[3]) Wie häufig gegen diese im berührten Zusammenhang selbstverständlich erscheinende Forderung verstoßen wird, ergibt schon eine oberflächliche Durchsicht der chemischen Literatur. Es lassen sich unschwer zahlreiche Stellen aus dieser anführen, an denen aus dem Vorkommen einer Substanz, gleichgültig wo im Pflanzenkörper — womöglich in den Früchten einer einzigen Spezies — die Berechtigung hergeleitet wird, mit diesem Stoff nunmehr als in der Pflanze schlechtweg auftretend zu rechnen.

schränkend, die Möglichkeit einer Beeinflussung der anderweitigen Stoffwechselvorgänge durch die End- oder Zwischenprodukte der Assimilation in Rechnung zu stellen, wie auch die unmittelbare Wirkung des Wechsels zwischen Hell und Dunkel[1]) auf diese Vorgänge zu beachten.

Persönlich halte ich diese aus Lokalisation und Diskontinuität der Assimilation hergeleiteten Kriterien für die wertvollsten, die für das vorliegende Problem überhaupt zu Gebote stehen. Aber man wird noch weiter gehen können und müssen und wird sich nicht nur auf die angedeutete grobe Variation der mit Vorstehendem bestimmten Außenfaktoren zu beschränken haben, sondern man wird gezwungen sein, in allgemeinster Weise Pflanzen oder deren Organe der analytischen Untersuchung zu unterwerfen, die vorher unter ungleichen genau bekannten und je nach dem Charakter der Fragestellung in zweckmäßiger Weise abgestuften und variierten Außenbedingungen gehalten wurden. Diese Arbeitsweise, die tatsächlich auf verschiedene Probleme Anwendung gefunden hat, scheint mir in erster Linie bei allgemeinem Gebrauche dazu bestimmt, unsere Kenntnis vom chemischen Geschehen in der Pflanze zu fördern und namentlich zu vertiefen. Dabei habe ich bisher die makrochemische Analyse allein ins Auge gefaßt. Viel größere, gar nicht abzusehende Erfolge müßte eine Vervollkommnung der mikrochemischen Arbeitsweise bringen, die etwa im Chlorophyllkorn das Suchen nach Intermediärstoffen erlaubte. Davon sind wir aber zur Zeit noch so weit entfernt, daß dieser Gedanke Eingeweihten wie eine Utopie erscheinen dürfte[2]).

Einstweilen, d. h. nach dem heutigen Wissens- und Methodenstande wird man, wie das früher ausgeführt wurde, auf ein objektives Kriterium Verzicht leisten müssen und sich mit subjektiver Entscheidung, die an der Hand vorgefaßter Hypothesen an die Deutung der analytischen Befunde herantritt, als Vorstufe zu Besserem, begnügen müssen. Ich halte diesen Standpunkt, wie ich nochmals betonen möchte, nicht nur für berechtigt, sondern für notwendig. Andernfalls kommt eine Häufung von Erfahrungen zustande ohne tieferen Sinn, die einem Verzicht auf jede Erklärung gleichkommt.

§ 2.

Bei der speziellen Betrachtung beginne ich mit dem angestrebten Nachweis des Formaldehydes in assimilierenden Blättern. Dies Kapitel ist eins der interessantesten und lehrreichsten der chemischen Pflanzenphysiologie, insofern als eine ganze Reihe aner-

[1]) Oder anderer regelmäßigen periodischen Schwankungen unterworfener Außenfaktoren: [vgl. z. B. SPOEHR: Z. f. Bot. 8 (196) 396 oder STOPPEL: ebenda S. 609].

[2]) Siehe dazu S. 98 KIMPFLIN, USHER u. PRIESTLEY.

kannter Forscher sich in der gedachten Hinsicht bemühte, und viele derselben glaubten tatsächlich den einwandfreien Beweis für das Vorkommen von Formaldehyd in grünen Blättern geführt und damit das Problem gelöst zu haben. Aber jeder der Experimentatoren fand bis auf den heutigen Tag seinen oder seine Kritiker, die ihm Fehlermöglichkeiten nachwiesen, um dann zumeist eigene Resultate als besser fundiert mitzuteilen, die nach kurzer Zeit das Schicksal ihrer Vorgänger teilten, so daß ein unbestreitbarer Nachweis von Formaldehyd in der grünen Pflanze bis heute aussteht.

Die ersten Angaben über analytische Befunde, die auf Formaldehydvorkommen deuten, begegnen wir bei REINKE (1). Dieser fand zum Teil in Verbindung mit KRÄTZSCHMAR in Pflanzen eine mit Wasserdämpfen flüchtige reduzierende Substanz, welche er mit allem Vorbehalt — und die Folge hat ihm mit dieser Vorsicht recht gegeben — als Formaldehyd anspricht. Seinen Bahnen folgten kurz danach MORI (2), später besonders eingehend POLLACCI (4), ferner KIMPFLIN (8), GIBSON (9), GRAFE (7), GENTIL (10), USHER mit PRIESTLEY (6), SCHRYVER (11) und andere, die ich in historischer Reihenfolge in untenstehender Zusammenstellung aufgezählt habe [1]. Sie hatten sich zumeist weniger zurückhaltend geäußert

[1]) Liste der Arbeiten, die sich mit dem Nachweis von Formaldehyd in assimilierenden Pflanzen beschäftigen, also einschließlich solcher mit negativen oder kritischen Angaben. Von der chronologischen Anordnung ist nur insofern abgewichen als mehrere Publikationen eines Autors gemeinsam an der Stelle, an welcher die erste einzuordnen war, aufgeführt sind. Im Text — aber nur in in diesem Kapitel — sind die hier zitierten Abhandlungen durch die vorgestellten Nummern, falls erforderlich mit Indices und eventuell unter Zufügen der Seitenzahl für den gerade gegebenen Hinweis, gekennzeichnet.

1. REINKE:
   a) Chem. Ber. 14 (1881) 2145.
   b) Unters. Bot. Inst. Göttingen 2 (1881) 187.
   c) mit KRÄTZSCHMAR. Ebenda 3 (1883) 61.
   d) mit CURTIUS. Bot. Ber. 15 (1897) 201.
   e) mit BRAUNMÜLLER. Bot. Ber. 17 (1899) 7.
2. MORI: Mir zugänglich in:
   Ricerche e lavori eseguiti nell' Ist. Bot. Pavia. Fasc. I. (1886). [Die Arbeit wird daselbst bezeichnet als: Estratto dal Nuovo Giorn. Bot. Ital. Vol. 14 (1882).]
3. LIEBEN: Monatshefte f. Chem. 19 (1898) 333.
4. POLLACCI:
   a) Atti del R. Ist. Bot. Pavia.
      Nuova Ser. Vol. 7. S. 1. (S-A ohne Jahreszahl, die Arbeit datiert vom Oktober 1899).
   b) Ebenda Ser. 2. Vol. 10, 293 und die gleiche Arbeit: Rendiconti Accad. dei Lincei Roma (5) 16. I. (1907) 199.
   c) mit MAMELI Rendic. Accad. d. Lincei. (5) 17. I. (1908) 739.
5. PLANCHER u. RAVENNA: Rendic. Accad. Lincei. (5) 13. II. (1904) 459.

als REINKE, und so wurde sehr bald gegen die Spezifität der benutzten Reagentien Bedenken erhoben, so z. B. von REINKE (1 c), wie von LOEW und BOKORNY (18) gegen MORI, von CZAPEK (19), EULER (20), BOKORNY (22) gegen POLLACCI usw. Es ist nicht nötig, diese umstrittenen Reaktionen ausführlich vorzuführen und die Kontroverse zu beleuchten, da ich auf eine Arbeit von CURTIUS und FRANZEN (12 d) verweisen kann, in der sich das Erforderliche findet.

6. USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. Ser. B.
   a) 77 (1905) 369.
   b) 78 (1906) 318.
   c) 84 (1912) 101.
7. GRAFE: Öst. Bot. Z. 56 (1906) 289.
8. KIMPFLIN:
   a) C. R. 144 (1907) 148.
   b) Soc. Linnéenne de Lyon 1907, mir unzugänglich.
9. GIBSON: Annals of Bot. 22 (1908) 118.
10. L. GENTIL: Bull. de l'Assoc. d. Chimistes d. Sucerie et Destillerie 27 (1909) 169 zit. nach CURTIUS u. FRANZEN (12. d.).
11. SCHRYVER: Proc. Roy. Soc. 82 B. (1910) 226.
12. CURTIUS u. FRANZEN:
   a) Sitzungsber. Heidelberger Akademie Math. Nat. Klasse 1910. Nr. 20.
   b) Liebigs Annalen 390 (1912) 89.
   c) Heidelberg. Akad. Abteil. B. 1912 Nr. 1.
   d) Ebenda. Abt. A. 1912 Nr. 7.
   e) „ „ „ 1912 Nr. 8.
   f) „ „ „ 1912 Nr. 9.
   g) Chem. Ber. 45 II (1912) 1715.
   h) Liebig's Annalen 404 (1914) 93.
   i) Heidelberger Akad. Abt. A. 1914 Nr. 7.
   k) „ „ „ „ 1914 „ 22.
   l) „ „ „ „ 1915 „ 5.

   CURTIUS u. REINKE siehe unter Nr. 1 d.
13. FRANZEN: Chem. Z. 37 (1913) 1167.
14. KLEINSTÜCK: Chem. Ber. 45 III (1912) 2902.
15. ANGELICO u. CATALANO: Gaz. Chim. ital. 43 (1913) 38.
16. FINCKE:
   a) Biochem. Z. 51 (1913) 253.
   b) Ebenda 52 (1913) 214.
   c) Z. f. Untersuch. von Nahrungs- und Genußmitteln usw. 27 (1914) 246.
17. CHODAT u. SCHWEIZER: Biochem. Z. 57 (1913) 430.

Kritiken außer bei vielen der Genannten bei:

18. LOEW u. BOKORNY: Bot. Z. 40 (1882) Sp. 831, 832.
19. CZAPEK: Bot. Z. Abt. II Bd. 58 (1900) 153.
20. EULER: Chem. Ber. 37 III (1904) 3411.
21. EWART: Proc. Royal. Soc. 80. B. (1908) 30.
22. BOKORNY: Chem. Z. 33 (1909) 1141.
23. WAGER: Proc. Royal. Soc. 87. B. (1914) 393.
24. SALKOWSKY: Biochem. Z. 63 (1915).

Diese Publikation von CURTIUS und FRANZEN (12 d) ist aber insofern von besonderer Bedeutung, als durch dieselbe die mannigfachen Bedenken einen positiven Hintergrund bekamen. Es gelang nämlich den Genannten in unmittelbarem Anschluß an die Arbeiten von REINKE bzw. CURTIUS und REINKE (1 a u. d), die Natur der flüchtigen, reduzierenden Substanz dieses Forschers zu eruieren und dieselbe als α, β-Hexylenaldehyd ($CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$) zu identifizieren. Dieser Aldehyd, der in relativ beträchtlicher Menge in Blättern sich findet, gibt zum Teil die gleichen Reaktionen wie Ameisenaldehyd, eben die allgemeinen Aldehydreaktionen, zum Teil verdeckt er die für diesen charakteristischen Färbungen und macht sie so unmöglich oder doch unsicher. So kommen CURTIUS und FRANZEN gerade im Hinblick auf dieses Vorkommen des α, β-Hexylenaldehydes bei einer experimentell-kritischen Nachprüfung aller von den beteiligten Autoren benutzten Reaktionen [1]) zum Schlusse, daß keine von ihnen unter diesen Umständen in einwandfreier Weise die Gegenwart von Formaldehyd dartue.

Dann haben sich CURTIUS und FRANZEN selbst unter Verarbeitung ungeahnter Blattquantitäten um diesen Nachweis bemüht und zunächst anscheinend mit Erfolg. Bald machte FINCKE (16 a, b) Bedenken gegen ihre Ergebnisse geltend, da es ihm mit einem, nach seiner Meinung streng spezifischen Reagens nicht gelang, im Wasserdampfdestillat von grünen Blättern Formaldehyd festzustellen. CURTIUS und FRANZEN (12 h) erkannten die Berechtigung dieser Einwürfe an und bestätigten, daß das von FINCKE benutzte Nachweisverfahren tatsächlich für Formaldehyd, wenigstens sofern man die übrigen bisher aus Blättern gewonnenen flüchtigen Aldehyde berücksichtigt, spezifisch ist [2]). Indem sie zugleich herausfanden, durch welche bislang unbekannte Umsetzung bei ihren Manipulationen sie zu ihrem Irrtum veranlaßt wurden, räumen sie ein, daß auch durch ihre Arbeit der Nachweis von Formaldehyd in Blättern nicht geführt worden ist [3]).

---

[1]) Meine Liste der bisher benutzten Formaldehydreagentien weist einige zwanzig Nummern auf.

[2]) Dies Reagens, von GROSSE-BOHLE, wäre somit das empfehlenswerteste. Es wird wie folgt bereitet: 1 g essig- oder salzsaures Rosanilin in ca 500 ccm Wasser gelöst, dazu eine wässerige Lösung von 25 g Natriumsulfit sowie 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124), dann zum Liter aufgefüllt. Die Lösung ist nach einigen Stunden gebrauchsfertig und in verschlossenem Gefäße lange haltbar. [FINCKE: Biochem. Z. 52 (1913) 219; GROSSE-BOHLE: Z. f. Untersuch. von Nahrungs- u. Genußmitteln 14 (1907) 89; FINCKE ebenda 27 (1914) 246.

[3]) CURTIUS u. FRANZEN destillierten die zerkleinerten Blätter mit Wasserdampf, versetzten das flüchtige Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole enthaltende Destillat mit Baryt und destillierten abermals, wobei die Säuren als Bariumsalze zurückblieben. Bei der danach erfolgenden Oxydation des Destillates mit Silberoxyd wurde auf Grund der bekannten Erfahrungen der

Unbestritten, wohl weil noch neu und nicht nachprüfbar, ist bisher die Mitteilung von ANGELICO und CATALANO (15) geblieben, die im Destillat aus verschiedenen grünen Pflanzen nach Belichtung mit einem Reagens [1]), dessen Zuverlässigkeit nach Angabe der beiden Autoren außer Zweifel steht, Formaldehyd nachgewiesen haben wollen.

Als letzter in der Reihe wäre FINCKE (16 b) zu nennen, der mit dem überaus empfindlichen Reagens von GROSSE-BOHLE [2]) in Destillaten wie Preßsäften vergebens nach Formaldehyd suchte [3]).

Nun haben bereits vor Jahren (1904) PLANCHER und RAVENNA (5) gefunden, daß zerkleinerten Blättern zugesetzter Aldehyd von diesen in einigen Stunden derart gebunden wird, daß er in ohnedies zuverlässig feststellbaren Mengen nunmehr dem analytischen Nachweis völlig entzogen wird. Diese Erscheinung hat vor kurzem FINCKE (16 b) eingehend studiert. Er findet die Fähigkeit der Aldehydbindung oder Zerstörung nicht an die Chlorophyllgegenwart (Blattbreie und ähnliche Präparate) gebunden, sondern mit derselben außerdem etiolierte Spargeltriebe und Stoffe tierischer Provenienz (Fleisch) (16 c) ausgerüstet. Lebende Rhabarberblätter hatten die gleiche Wirkung. Durch Aufkochen wurde dieselbe nicht aufgehoben. Man wird daher weder an eine Lebenserscheinung noch an einen enzymatischen Vorgang denken können, sondern eine rein chemische Bindung durch gewisse im Blatt vorhandene Substanzen anzunehmen haben [4]).

Wenn zugesetzter Aldehyd für den Nachweis verschwindet, — und ganz besonders gilt dies anscheinend für Wasserdampfdestillate, weniger aber doch merklich für Preßsäfte — so scheint es sehr unwahrscheinlich, daß der Nachweis von Formaldehyd in Blättern sich jemals wird makrochemisch führen lassen. Denn bei Verwendung energischer wirkender Agentien, zwecks Freimachung des Aldehyds aus seiner Bin-

Chemie angenommen, daß nur die Aldehyde der Oxydation zu Säuren anheimfallen und daß demnach in dieser Fraktion gefundene Ameisensäure als Oxydationsprodukt des Formaldehydes anzusehen sei und dessen Gegenwart in den Blättern beweise. Nunmehr haben CURTIUS u. FRANZEN erkannt, daß dieser Schluß nicht zwingend ist, da Methyl- und ebenso Äthylalkohol bei Behandlung mit Silberoxyd gleichfalls die entsprechenden Säuren liefern, eine Reaktion, die bis dahin unbekannt war. Diese Entdeckung wie die negativen Ergebnisse mit dem Reagens von GROSSE-BOHLE veranlassten sie zu obigem Eingeständnis.

[1]) Das aktive Prinzip (Glykosid) von Atractylis gummifera mit Schwefelsäure unterschichtet; Näheres in der zit. Arbeit.

[2]) Empfindlichkeit bis 1:500 000 (siehe S. 96 Anmerk. 2).

[3]) Ältere negative Befunde habe ich nicht mitgeteilt; es sei noch auf LIEBEN (3) verwiesen.

[4]) Als solche kämen z. B. Eiweißstoffe in Frage, siehe S. 63 und die dort angeführte Literatur.

dung, wird man Gefahr laufen, anderweitige Bestandteile des Pflanzenkörpers unter Auftreten von Formaldehyd zu zerlegen.

Ergebnis: Der Formaldehydnachweis ist nicht nur nicht geführt, man sieht sich sogar heute weiter davon entfernt als je, da, und das nicht nur aus theoretischen Erwägungen entnommenen Gründen, sein Gelingen unwahrscheinlich geworden ist. Bei alledem ist noch zu berücksichtigen, daß wohl nach keinem Produkte des Pflanzenkörpers annähernd mit der gleichen Ausdauer gesucht wurde wie gerade nach dem Ameisenaldehyd.

Unter diesen Umständen darf ich darauf verzichten, anderweitige Entstehungsmöglichkeiten für Formaldehyd, die mit der Kohlensäureassimilation nicht unmittelbar zusammenhängen, des Breiteren aufzuführen. Ich vermerke nur, daß BENRATH [1]) auf die Oxydation und gleichzeitige Photolyse organischer Säuren als eine hergehörige Reaktion hinweist, SPOEHR [2]) einen ähnlichen Vorgang bei der Entsäuerung der Succulenten annimmt, und daß ferner an die von CHODAT mit SCHWEIZER [3]) betrachtete Aldehydbildung bei der Desamidierung von Aminosäuren (Glycocoll) gedacht werden könnte [4]). Woran schließlich noch Zuckerabbau (Gärung, Atmung) zu reihen wäre [5]).

Unter den von CURTIUS und FRANZEN mit guten Gründen abgelehnten Reaktionen befinden sich auch solche, mit deren Hilfe mikrochemisch ein lokalisierter Formaldehydnachweis angestrebt wurde. So berichtete KIMPFLIN (8 b) in einer mir leider unzugänglichen Arbeit über Befunde mit Methyl-p-Amido-m-Kresol, USHER und PRIESTLEY (6 a) über ähnliche mit Anilin [6]). Die für Formaldehyd als charakteristisch angesehene Reaktion tritt in der Nachbarschaft der Chlorophyllkörner auf. Im Hinblick auf die Methodik wollte ich diese Versuche nicht unerwähnt lassen.

Von den vermuteten niedermolekularen Zwischengliedern der Zuckersynthese aus Formaldehyd (Glycolaldehyd, Glycerose) ist bis heute keines in der Pflanze angetroffen worden. Diesem Eingeständnis muß ich gleich das weitere beifügen, daß mir darauf gerichtete Untersuchungen nicht bekannt geworden sind. Da negative Resultate, wenn überhaupt, zumeist gelegentlich und an unvermuteten Stellen veröffentlicht zu werden pflegen, möchte ich mich für die Richtigkeit dieser Behauptung nicht weiter verbürgen.

---

[1]) BENRATH: Photochemie (1912) 181. Vgl. vorn S. 72.

[2]) SPOEHR: Biochem. Z. 57 (1913) 95.

[3]) CHODAT u. SCHWEIZER: Ebenda 57 (1913) 430.

[4]) BACH: Biochem. Z. 58 (1913) gibt an, daß Erepton, ein völlig zu Aminosäuren abgebautes Eiweiß, bei der Destillation Aldehyde abgebe, die während der Destillation entstünden.

[5]) Vgl. auch die S. 88 Anmerk. 3 angeführten Arbeiten von WARNER und von WAGER über oxydative Aldehydentstehung aus Chlorophyll.

[6]) Vgl. MAMELI u. POLLACCI 4 c.

§ 3.

Von Pflanzensäuren ist die Ameisensäure ein bevorzugtes Objekt der Nachforschungen gewesen. Die ältere Literatur gibt BERGMANN [1]). Dieser selbst macht positive Angaben über weite Verbreitung. Er hat der Möglichkeit einer Entstehung durch die Behandlung Rechnung getragen und glaubt diese Gefahr vermieden zu haben. LIEBEN [2]) teilt diese Auffassung nicht, sondern vertritt die Meinung, daß Ameisensäure unvermeidlich bei der Säuredestillation aus Zucker entstehe. Ob allerdings damit die gesamte Menge der gefundenen Ameisensäure zu erklären sei, oder ob nicht daneben solche sich ursprünglich in den untersuchten Pflanzenteilen vorfinde, könne nicht entschieden werden. Weniger bedenklich sind CURTIUS und FRANZEN (12c und 12d), wenn sie die Ameisensäure ihrer Destillate als ursprünglich vorhanden ansehen. Dagegen hat FINCKE (16a, 286) seine Stimme erhoben. Dieser gibt an anderer Stelle [3]) eine Notiz, derzufolge noch unveröffentlichte Versuche die Abwesenheit dieser Säure in verschiedenen Blattarten ergeben haben. Außerdem soll dieselbe nach Einverleibung in die Pflanze, gleichgültig ob Licht zutritt oder nicht, ziemlich rasch verschwinden [4]). Es ist demnach für Blätter [5]) die Anwesenheit selbst dieser gemeinhin im Pflanzenreich als weit verbreitet angenommenen Säure noch umstritten.

Das Gleiche gilt für die viel genannten, seltener wirklich gesuchten Glycol- und Glyoxylsäure. Die positiven Angaben von GORUP-BESANEZ [6]) (Glycolsäure) und BRUNNER mit CHUARD [7]) (Glyoxylsäure) be-

---

[1]) BERGMANN: Bot. Zeitg. 40 (1882) 731.

[2]) LIEBEN: Monatshefte für Chem. 19 (1898) 333.

[3]) FINCKE: Z. für Untersuchungen von Nahrungs- u. Genußmitteln usw. 27 (1914) 10.

[4]) Auch hier könnte Bindung durch Amidstickstoff die Ursache des Verschwindens sein. Siehe S. 64, woselbst Literatur.

[5]) Für Ameisensäure in nicht grünen Pflanzenteilen finden sich gleichfalls kontroverse Angaben für die Wurzel. Während die einen — GOEBEL: Pflanzenbiolog. Schilderungen II (1891) 211, KUNZE: Jahrb. für wiss. Bot. 42 (1906) 360 und CZAPEK: ebenda 29 (1896) 336 — diese Säure als normalen Bestandteil ansehen, erblicken andere — CZAPEK (spätere Angabe!) Biochemie II (1905) 873; STOKLASA mit ERNEST: Jahrb. f. wiss. Bot. 46 (1909) 55 — in ihr ein durch sekundäre Umsetzungen oder bei ungenügender Sauerstoffversorgung gebildetes Produkt. REINKE u. RODEWALD fanden Ameisensäure in Plasmodium wie Sporen der Lohblüte (Fuligo varians). [Göttinger Untersuchungen II (1881) 173/174.]

[6]) Glycolsäure ($CH_2OH \cdot COOH$) wurde 1864 bzw. 1866 von ERLENMEYER zum Teil mit HOLSTER [Z. Chem. Pharm. 7 (1864) 212 zit. nach Chem. Jahresber. (1864) 359; Z. für Chem. (1866) 639 zit. nach Chem. Jahresber. (1866) 373] für unreife Weintrauben angegeben; 1872 von GORUP-BESANEZ [Liebigs Annalen 161 (1872) 229] für Blätter des wilden Weins.

[7]) BRUNNER u. CHUARD: Chem. Ber. 19 I (1886) 595. Blätter verschiedener Pflanzen.

zweifelt ORDONNEAU[1]). LIPPMANN findet beide Säuren im Rübensaft; SHOREY Glycolsäure im Zuckerrohr, STOLLE Glyoxylsäure in unreifen Moosbeeren. Letzterer Befund gleichfalls angefochten[2]). Endlich sollen etiolierte Hanfkeimlinge wahrscheinlich Glyoxylsäure enthalten[3]). Auffallend erscheint, daß die zuletzt genannte Säure von keinem der vorn aufgeführten Forscher genannt wird, die Wasserdampfdestillate untersuchten, da sie als mit Wasserdämpfen flüchtig, hätte übergehen müssen[4]). Eine kritische Nachprüfung der Ergebnisse von GORUP-BESANEZ und von BRUNNER erscheint daher erwünscht.

Von den übrigen Säuren ist an der weiten Verbreitung von Oxal-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure nicht zu zweifeln. Ich verweise diesbezüglich auf die Handbücher[5]). Nicht weniger häufig, wenn schon in geringeren Mengen dürfte Bernsteinsäure[6]) anzutreffen sein. Milchsäure[7]) scheint hingegen in assimilierenden Organen noch nicht mit Sicherheit aufgefunden.

Außer diesen Stoffen, die als irgendwie mit der Kohlensäureassimilation in Zusammenhang gebracht, schon bei der Aufzählung der Hypothesen erwähnt wurden, finden sich und zum Teil konstant andere Substanzen, über deren Rolle man sich zurzeit kein rechtes Bild machen kann oder etwas gezwungen ein solches zu machen sucht. Hier nenne ich Essigsäure (BERGMANN, LIEBEN, CURTIUS und FRANZEN), α, β-Hexylenaldehyd (CURTIUS und FRANZEN), Methylalkohol (LIEBEN)[8]), Acetaldehyd (CURTIUS und FRANZEN)[9])[10]) neben anderen.

---

[1]) ORDONNEAU: Bull. Soc. Chim. [3] 6 (1891) 261, zit. nach Chem. Jahresber. (1891) 1681. Nach LIPPMANN (Zuckerarten 1783) behauptet ORDONNEAU, es habe sich um Tatroäpfelsäure gehandelt; dagegen BRUNNER u. CHUARD: Bull. Soc. Chim. [3] 13 S. 126 und LIPPMANN: Chem. Ber. 24 II (1891) 3301 Anmerk. Zitate n. LIPPMANN: Zuckerarten 1783 wo weitere Literatur.

[2]) Alles nach LIPPMANN: Zuckerarten 1784.

[3]) Zit. nach WEHMER: Pflanzenstoffe (1911) 157.

[4]) Besonders denke ich dabei an CURTIUS u. FRANZEN, die Glyoxylsäure, wenn vorhanden, wohl in der ausgeätherten, wässerigen Lösung der Säuren antreffen mußten. Von dieser wird lediglich gesagt (12. h. S. 99), daß sie außer Ameisensäure und Essigsäure keine weiteren Säuren enthielt, und daß Propion- wie Buttersäure vollständig fehlten. Vielleicht wäre denkbar, daß durch die Destillation über Baryt die Glyoxylsäure in Glycol- und Oxalsäure zerlegt wurde. BÖTTINGER: Chem. Ber. 13 (1880) 1931.

[5]) Z. B. CZAPEK: Biochem. II. S. 417, 429, 432, 436.

[6]) Ebenda: 434.

[7]) Ebenda: 440. Dort auch Lit.

[8]) Auch MAQUENNE: C. R. 101 (1885) 1067.

[9]) LIEBEN hatte erfolglos nach diesem Aldehyd gesucht.

[10]) Veröffentlichungen von NEUBERG und Mitarbeitern aus den letzten Jahren [Biochem. Z. 67 (1914) 59, 71, 77, 127] lassen eine nachträgliche Entstehung des Acetaldehydes vermuten. Denn es lieferten diesen Autoren verschiedene organische Säuren (Propion, Bernstein, Maleïn, Fumar, d-Wein-

Bemerkenswert erscheint bei CURTIUS und FRANZEN unter den flüchtigen Körpern das relativ häufige Vorkommen ungesättigter Verbindungen: Hexylenaldehyd, neben vier ungesättigten Alkoholen.

§ 4.

Bisher habe ich die einschlägigen analytischen Arbeiten nur vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, ich möchte nicht unterlassen, vom physiologischen Einiges dazu zu bemerken. Es haben nämlich nicht wenige der genannten Forscher ihre Versuche dahin erweitert, daß sie entweder vorbelichtete mit vorverdunkelten, grünen Organen verglichen oder chlorophyllhaltige mit solchen, die dieses Farbstoffes entbehren. REINKE bzw. REINKE und KRÄTZSCHMAR (1a—c) fanden die reduzierende Substanz in allen belichteten grünen Pflanzenteilen (Phanerogamen, Farnen, Moosen, Algen), nicht aber bei Pilzen oder etiolierten Keimpflanzen, auch nicht bei ergrünten Coniferendunkelkeimlingen, ferner nicht bei vorverdunkelten grünen Pflanzen. Positive Reaktion ergab hingegen das Destillat aus Salixwurzeln. Nachdem dann CURTIUS in einer gemeinsam mit REINKE (1 d) veröffentlichten Arbeit gezeigt hatte, daß es gelingt, den Aldehyd mit m-Nitrobenzhydrazid quantitativ abzuscheiden, verglichen REINKE und BRAUNMÜLLER (1 e) den Aldehydgehalt in normalem Turnus belichteter Blätter mit dem von zwei bis drei Tage verdunkelten. Abgesehen von zwei Fällen, die keinen Unterschied ergaben, ging der Aldehydgehalt zurück, doch in der Regel (9 Fälle) relativ wenig, um 10 bis 35 %, und nur zweimal in erheblicherem Maße, 65 bis 70 %. MORI (2) erhielt eine positive Reaktion gleichfalls nur bei vorbelichteten Teilen, wobei er sich der bekannten Silberreaktion von LOEW und BOKORNY [1]) bediente. Da diese Autoren [2]) gefunden haben, daß auch chlorophyllfreie bzw. verdunkelte Pflanzen (Wurzeln, Helianthus-Keimlinge, Pilze) diese Reaktion geben können, sind MORI's Versuche nicht beweisend. Auch gegen seine Befunde mit fuchsinschwefliger Säure haben die eben genannten Autoren (18) experimentell begründete Bedenken erhoben.

säure und andere) bei Gegenwart von Ferrosulfat und Zutritt von Luft und Licht oder bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz neben anderen Produkten sehr schnell Acetaldehyd. Da viele der zersetzten Stoffe zunächst keine genetischen Beziehungen zu diesem besitzen, glaubt NEUBERG, daß Acetaldehyd als häufiges und charakteristisches Abbauprodukt komplizierter organischer Verbindungen bei gelinden Eingriffen auftrete.

[Vgl. außerdem über Aldehydentstehung durch Permanganat (aus Glycerin, d-Glucose z. B. Formaldehyd) ROSENTHALER: Archiv der Pharmarcie 251 (1913) 587 und SALKOWSKI: Biochem. Z. 67 (1914) 349.]

[1]) Die chem. Ursachen des Lebens bzw. in II. Aufl: Die chem. Kraftquelle des lebenden Protoplasmas (1882) S. 51.

[2]) Ebenda S. 56—58 und (18. S. 831).

Pollacci (4b) versenkte ganze Zweige in die Lösung der fuchsinschwefligen Säure und fand Rötung nur bei Belichtung und Gegenwart von Kohlensäure. Wurden die ins Reagens tauchenden Zweige dunkel oder bei Lichtzutritt im kohlensäurefreien Raum gehalten, so blieb die Flüssigkeit farblos. Plancher und Ravenna (5) haben dagegen geltend gemacht, daß der bei der Assimilation freiwerdende Sauerstoff [1]) möglicherweise die Rötung verursache. Grafé und Portheim [2]) geben bei Phaseolus in Wasserkultur positive Reaktion nur für belichtete Kulturen an, nach Verdunkeln verliefen sämtliche Proben resultatlos. Ähnlich fand Schryver (11) bei Grasblättern, die in der Frühe eines nebligen Morgens geerntet wurden, nur eine äußerst schwache Reaktion. Angelico und Catalano (15) behaupten gleichfalls, daß das Gelingen ihrer Reaktion mit Saft wie Destillat an Vorbelichtung gebunden sei, nach 24stündigem Verweilen bei Lichtabschluß versagten alle Objekte, ebenso jederzeit Pilze. Chodat und Schweizer [3]) erhielten damit übereinstimmend die Schryver'sche Reaktion bei Mohnblättern nur nach Belichtung. Sie erwägen und untersuchen die Möglichkeit einer Formaldehydbildung bei der Desamidierung von Aminosäure (Glycocoll) durch Enzym in schwach alkalischer Lösung und finden wohl eine Beschleunigung dieses Prozesses durch Gegenwart von Chlorophyll. Da diese jedoch von Lichtzutritt unabhängig erscheint, kann damit der obige Unterschied im Verhalten der belichteten und verdunkelten Blätter nicht erklärt werden.

Sind nun nach Curtius und Franzen die benutzten Reaktionen nicht für Formaldehyd beweisend [4]), so muß immerhin die wiederholte Angabe über die Abhängigkeit derselben bzw. ihrer Stärke von der Vorbelichtung stutzig machen. Da die Objektivität dieser Befunde nicht zu bezweifeln ist, ist damit erwiesen, daß in Gewächsen ein flüchtiger, reduzierender oder noch mehr, Aldehydreaktionen zeigender Stoff vorhanden ist, der nur dann überhaupt oder doch in größerer Menge auftritt, wenn die Bedingungen der Assimilation das heißt Licht und Chlorophyll gegeben sind. Diese Folgerung wird selbst die vorsichtigste Formulierung aus den mitgeteilten Untersuchungen ziehen müssen. Den bereits erwähnten Ausnahmen (Salix usw.) [5]) wäre eine Angabe von Kleinstück [6]) anzureihen, derzufolge im Cambialsaft von Coniferen eine

[1]) Über diesen vgl. Pfeffer: Oxydationsvorgänge 180 [Sächs. Akademie Bd. XV (1889) Nr. V).

[2]) Grafe u. Portheim: Wiener Akademie 115 I. (1906) 1003 insbesondere 1023.

[3]) Chodat u. Schweizer: Biochem. Z. 57 (1913) 430.

[4]) Über Angelico u. Catalano siehe S. 97.

[5]) S. 101. Die benutzten Reagentien schließen, wie schon Reinke angibt, eine Täuschung durch Salicin aus.

[6]) Kleinstück: Chem. Ber. 45 III (1912) 2902. Ob wirklich Formaldehyd vorliegt, bedarf noch sehr der Prüfung.

flüchtige, reduzierende Substanz (vielleicht Formaldehyd?) vorkomme, sowie der Befund GENTIL's über Gegenwart von Formaldehyd in den Wurzeln der Zuckerrübe [1]).

Wenn nun dieser fragliche Stoff wirklich jederzeit α, β-Hexylenaldehyd ist, wird die Lage weiterhin kompliziert. Denn für ein Zwischenglied bei der Kohlenhydratsynthese aus Kohlensäure halten auch CURTIUS und FRANZEN diesen Aldehyd nicht; vielmehr denken sie im Anschluß an die Vorstellungen BUCHNER's an die Möglichkeit einer Beteiligung desselben bei der Fettbildung aus Kohlenhydrat und nehmen an, daß er durch Reduktion aus Glucose erzeugt werde. Die Fettsynthese ist, soweit bekannt, nicht an Lichtzutritt gebunden; könnte immerhin indirekt von demselben insofern abhängig sein, als sie nur bei relativ größerer Zuckerkonzentration sich vollzöge [2]).

BERGMANN [3]) hat den Gehalt an flüchtigen Säuren (im wesentlichen Ameisen- und Essigsäure) von normal belichteten Blättern mit dem längere Zeit verdunkelter verglichen. Er fand durchweg in letzteren eine größere oder geringere Zunahme [4]). Wie der Autor selbst bemerkt, läßt sich dieser Befund nur dann gegen die Annahme einer Bildung der Ameisensäure im Assimilationsprozeß verwerten, wenn man für die flüchtigen Säuren überhaupt die gleiche physiologische Funktion voraussetzt [5]).

Was die übrigen Pflanzensäuren anbetrifft, so gewährt weder die räumliche Verbreitung noch das zeitliche Auftreten irgendwelchen Anhalt für ihre reduktive Entstehung im Assimilationsprozeß, wohl aber steht ihre oxydative Bildung in vielen Fällen fest [6]). Speziell für Oxalsäure bzw. deren häufigste Erscheinungsform den oxalsauren Kalk sei dies hervorgehoben, zugleich auf eine Arbeit BENECKE's [7]) hingewiesen,

[1]) Zit. nach STOKLASA u. ZDOBNICKY: [Biochem. Z. 30 (1911) 453]. Doch soll die Menge geringer sein als in Blättern.

[2]) Vgl. indes MEYER u. DELEANO [Z. f. Botanik 3 (1911) 657 und 5 (1913) 225] über tagesperiodische Schwankungen der Atmungsintensität verdunkelter, vorher unter natürlichen Bedingungen gehaltener, grüner Pflanzenorgane. Vielleicht eröffnen die Beobachtungen von SPOEHR und von STOPPEL (S. 93 Anmerk. 1) neue Gesichtspunkte zur Erklärung der MEYER'schen zunächst als „Nachwirkung“ gedeuteten Befunde.

[3]) BERGMANN: Bot. Zeitg. 40 (1882) 731.

[4]) Diese Beobachtung bestätigt PURJEWITSCH [Bot. C. B. 58 (1894) 371 Referat]. Er fand bei Zerfall der organ. Säuren überhaupt, Zunahme der flüchtigen, sowohl bei erhöhter wie bei Zimmertemperatur (Essigsäure; Ameisensäure-Vorkommen fraglich).

[5]) FRANZEN hält die Ameisensäure für ein intermediäres Produkt, sowohl des aufsteigenden wie des absteigenden Stoffwechsels (Assimilation, Atmung).

[6]) Siehe darüber wie über das Verhalten von Fettpflanzen und Sukkulenten im folgenden S. 128ff.

[7]) BENECKE: Bot. Zeitg. 61 I (1903) 79.

die mit guten Gründen die Aufklärung auf abweichender Basis erstrebt.

Ein Rückblick auf dieses Kapitel zeigt, daß trotz vieler recht mühseliger Arbeiten die Ergebnisse dürftig genannt werden müssen. Formaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden, Ameisensäure ist ebenso umstritten. Eine Anzahl von Pflanzensäuren ist sicher vorhanden, aber nicht auf assimilierende Teile beschränkt. Hingegen sind andere Substanzen von fraglicher physiologischer Zugehörigkeit anscheinend in diesen konstant anwesend.

Die Beiziehung physiologischer Gesichtspunkte ergab für Blätter gewisse Unterschiede, bedingt durch die Vorbehandlung, doch kann nicht immer mit Bestimmtheit gesagt werden, welcher Stoff es ist, dessen Gehalt variiert. Nimmt man, was am wahrscheinlichsten, den α, β-Hexylenaldehyd dafür, so hat man eine Verbindung, die nach der Meinung der Entdecker zu der Kohlensäureassimilation nicht unmittelbar in Beziehung steht.

Kapitel V.

Physiologische Arbeiten.

§ 1.

Der physiologischen Prüfung der verschiedenen Hypothesen liegt in den bis heute veröffentlichten Abhandlungen der Gedanke zugrunde, daß ein Intermediärprodukt einer Umsetzung in dem Organismus, diesem in geeigneter Form von außen geboten, der Verarbeitung unterliegen werde. Doch hat dies „in geeigneter Weise darbieten" seine Schwierigkeiten. Diese originieren in letzter Instanz daraus, daß es nicht dasselbe ist, ob eine Substanz im regulatorisch gelenkten Stoffwechsel des Organismus oder der Einzelzelle streng lokalisiert entsteht, also Zeit, Ort, Menge und Konzentration des Auftretens den Bedürfnissen oder der Leistungsfähigkeit des Organismus bzw. der Zelle entsprechen, oder ob wir mit plumper Methodik sie in gleichbleibender Konzentration, deren Höhe glücklich oder unglücklich gewählt sein mag, allseitig von außen zuführen, um nicht zu sagen aufdrängen. Hinzu kommt, daß ein derartiges Zwischenprodukt — also etwa der Formaldehyd — nicht als einziges zu entstehen braucht und höchstwahrscheinlich nicht entsteht, ein Gedanke, der in vielen der aufgezählten Hypothesen Ausdruck gefunden hat, sondern daneben werden andere Stoffe und auch diese räumlich wie zeitlich begrenzt und in bestimmten Mengen und Mengenverhältnissen sich bilden. Unter Umständen werden diese Nebenprodukte

zur Weiterverarbeitung des Hauptproduktes oder zur Verhütung von Schädigungen durch dasselbe unerläßlich sein.

Hat somit ein negatives Ergebnis keine entscheidende Bedeutung, so dürfen wir eine solche auch einem positiven nicht zuschreiben. Denn eine Umkehrung des am Eingang des Kapitels ausgesprochenen Satzes in dem Sinne, daß jeder Stoff vom chemischen Charakter eines Zwischenproduktes, der bei Applikation von außen der Verarbeitung durch den Organismus unterliegt, nun tatsächlich im normalen Chemismus desselben intermediär entstehe, ist unzulässig. Mehr wie ein Wahrscheinlichkeitsbeweis kann daher, da überdies die Zugehörigkeit einer verwertbaren als Zwischenglied angesprochenen Substanz zu einer bestimmten Umsetzungsreihe festzustellen ist, mit der hier in Frage stehenden Methode keinenfalls geführt werden. Inwieweit derselbe in jedem Einzelfalle gelungen ist, inwieweit also die Versuchsergebnisse geeignet sind, die eine oder andere Hypothese zu stützen, wird später zu untersuchen sein.

Zuvor seien die Versuche selbst mitgeteilt und auf ihre Beweiskraft in dem Sinne geprüft, ob sie überhaupt eine Verarbeitung der gebotenen Stoffe mit hinlänglicher Sicherheit dartun.

Dabei gehe ich mehr auf Einzelheiten ein als in den übrigen Kapiteln, weil in der zusammenfassenden Literatur und an Stellen, die daraus zu schöpfen pflegen, sich allmählich eine Darstellungsweise einzubürgern beginnt, welche ein übertriebenes Bild der gerade mit Formaldehydernährung erzielten Erfolge zu liefern geeignet ist. Auch habe ich hier Algen mit berücksichtigt, weil diese als bevorzugtes Objekt der einschlägigen Versuche, nicht ohne eine empfindliche Lücke zu hinterlassen, übergangen werden konnten.

§ 2.

Die Furcht vor einer Schädigung der Versuchsobjekte durch den bekanntlich in hohem Maße giftigen Formaldehyd veranlaßte Loew und Bokorny nach einigen mißlungenen Versuchen[1]) von der Verwendung desselben in freier Form abzusehen und an seiner Stelle verhältnismäßig harmlose kompliziertere Verbindungen, die ziemlich leicht Formaldehyd abspalten, zu benutzen. Denn es war zu erhoffen, daß auch innerhalb der Pflanze ein entsprechender Zerfall in langsamem Tempo eintreten werde, wodurch eine dauernde Zufuhr von freiem Aldehyd gegeben war, ohne daß es bei einer eventuellen Weiterverarbeitung zum Auftreten schädigender Konzentrationen zu kommen brauchte.

[1]) Siehe Bokorny: Habilitationsschrift Erlangen (1888) 19.

So wurden Methylal und formaldehydschwefligsaures Natrium[1]) verwandt, deren Zerlegung nach folgenden Formeln erfolgt:

I. $H_2C(OCH_3)_2 + H_2O = CH_2O + 2\,CH_3(OH)$
Methylal Formaldehyd Methylalkohol.

II. $HO \cdot CH_2 \text{-} OSO \cdot ONa + H_2O = CH_2(OH)_2 + SO_3HNa$
Formaldehydschwefligsaures Natrium Formaldehyd Na-bisulfit.

(Zur Verhütung der Giftwirkung des auftretenden sauren Sulfites wurde in letzterem Falle Dinatriumphosphat zugesetzt.)

Als Versuchsobjekte dienten zuerst Algen (Spirogyra zumeist), die einfach in die Lösung des zu prüfenden Stoffes eingebracht wurden.

Methylal ergab auf diese Weise Folgendes: 0,1 % erhöhte die Lebensdauer dunkel gehaltener, entstärkter Spirogyren von drei Tagen (Kontrollen) auf drei Wochen. Zugleich fand, verglichen mit den Kontrollpflanzen, stärkeres Streckungswachstum statt, dies besonders bei Vaucheria[2]). Die in diesen ersten Versuchen nicht nachweisbare Neubildung von Stärke gab kurz darauf BOKORNY[3]) (0,1—1 % Methylal) an, aber nur bei Zutritt von Licht, nicht ohne dieses. Ganz ebenso beobachtete erheblich später BOUILHAC[4]), daß Algen (Mischkulturen: Anabaena und Nostoc mit etwas Scenedesmus) in methylalhaltiger Mineralsalzlösung wohl bei stark gedämpftem Tageslicht wuchsen, nicht aber bei völligem Lichtabschluß. Daß es wirklich bei den Kulturen in schwachem Lichte das Methylal war, das die Entwicklung ermöglichte, schließt BOUILHAC daraus, daß unter identischen Außenbedingungen gehaltene

[1]) LOEW und namentlich BOKORNY bezeichnen die von ihnen benutzte Substanz im Einklang mit der älteren Auffassung zumeist als oxymethylsulfonsaures Natrium und formulieren demgemäß:

$$H_2C\begin{cases} OH \\ SO_3Na \end{cases}$$

Neuerdings scheint es wahrscheinlich, daß das sogenannte formaldehydschwefligsaure Natrium mit diesem Stoff nicht identisch, vielmehr als O-Methylolester des saueren Natriumsulfites ($HO \cdot CH_2 \cdot OSO \cdot ONa + H_2O$) anzusehen ist (vgl. MEYER-JACOBSON: Lehrbuch Bd. I Teil I 705, Teil II S. 114).

Die oben unter II gegebene Formel ist dementsprechend von mir umgestaltet, zugleich der Aldehyd als Hydrat geschrieben (MEYER-JACOBSON I I 690/691). Denn aus der Herstellung (Aldehyd mit konzentr. Bisulfitlösung) und aus der leichten Abspaltung von Formaldehyd — oxymethansulfonsaures Natrium ist relativ beständig — ergibt sich, daß LOEW und BOKORNY das formaldehydschwefligsaure Natrium benutzten.

[2]) LOEW u. BOKORNY: Journ. prakt. Chemie N. F. 36 (1887) 285, insbes. 288—290.

[3]) BOKORNY: Bot. Ber. 6 (1888) 116. Habilitationsschrift 22.

[4]) BOUILHAC: C. R. 133 (1901) 751.

Parallelkulturen in reiner Minerallösung auch im gedämpften Lichte keinerlei Entwicklung zeigten, woraus zu folgern, daß die gegebene Lichtintensität eine zum Wachstum ausreichende Kohlensäurezerlegung nicht zuließ. Schon vordem hatte aber BOKORNY [1]) gezeigt, daß Methylal sich zum einwandfreien Nachweis der Formaldehydverwertung nicht eignet, da der bei seiner Spaltung neben dem Aldehyd auftretende Methylalkohol schon für sich allein Stärkebildung in Spirogyren bewirken kann, überhaupt etwa das gleiche leistet wie Methylal.

Die daraus resultierende Unsicherheit wird bei Benutzung von formaldehydschwefligsaurem Natrium vermieden, da dieses Formaldehyd als einziges organisches Spaltprodukt liefert [2]). Mit formaldehydschwefligsaurem Natrium arbeitete als erster LOEW [3]) mit dem Ergebnis, daß in einer 0,5 ‰ Lösung der Stärkeschwund verdunkelter Spirogyren langsamer verläuft als ohne diesen Zusatz. Stärkebildung konnte nicht beobachtet werden. Diese teilte bald darauf BOKORNY [4]) mit, geknüpft vorderhand auch bei Verabreichung von formaldehydschwefligsaurem Natrium an Lichtzutritt. Zugleich konstatierte er durch Titration mit Permanganat eine Abnahme des Reduktionsvermögens der Lösung [5]), d. h. Verbrauch, und außerdem bei der Alge eine Zunahme des Trockengewichtes. Doch wird auf diese Bestimmungen kein Wert zu legen sein, da zusammen mit den Spirogyren eingebrachte Bakterien die besprochenen Änderungen veranlaßt haben können, eine Möglichkeit, auf die BOKORNY selbst in der Folge aufmerksam machte [6]). Im Hinblick auf spätere Erörterungen sei ein Versuch BOKORNY's besonders erwähnt. Dieser vermochte Spirogyra majuscula bei voller Belichtung und Kohlensäuregegenwart dadurch zu entstärken, daß er sie in kaliumfreier Nährlösung hielt. Wurde nach dem Schwinden der Stärke formaldehydschwefligsaures Natrium zugegeben, so zeigte sich bei unveränderten

[1]) BOKORNY: Bot. Ber. 6 (1888) 118; Habilitationsschrift 25. Später C. B. Bakteriologie II. 30 (1911) 53 und an anderen Stellen.

[2]) Im Hinblick auf die gleich zu besprechenden Versuche mit freiem Aldehyd kann der Einwurf von USHER u. PRIESTLEY [Proc. Royal. Soc. 77 B. (1906) 369], das saure Sulfit könne kondensierend gewirkt haben, übergangen werden. Er scheint mir nicht stichhaltig.

[3]) LOEW: Bot. C. B. 44 (1890) 318.

[4]) BOKORNY: Bot. Ber. 9 (1891) 103 u. landw. Jahrb. 21 (1892) 445.

[5]) BOKORNY: Landwirt. Jahrbücher 21 (1892) 445.
Archiv für Hygiene 14 (1892) 202, dort speziell die Abnahme des Reduktionsvermögens.

[6]) BOKORNY: Pflüger's Archiv 125 (1908) 474. Wenigstens für die oben an zweiter Stelle aufgeführte Angabe (Zunahme der Trockensubstanz). Die erstgenannte (Sinken des Reduktionsvermögens) wird (S. 470) wiederholt, also aufrecht erhalten, für sie dürfte aber der berührte Einwand ebenso gelten. Außerdem könnte Oxydation des Aldehydes die Ursache der Abnahme des Reduktionsvermögens sein.

Außenbedingungen, also bei Abwesenheit von Kalium, Stärkeansatz [1]. Diese Angabe scheint von Interesse und eines weiteren Studiums wert.

Mißlich ist bei all den bisher besprochenen Versuchen die Notwendigkeit der Belichtung, denn es bleibt damit allemal die Möglichkeit, daß der Formaldehyd, sei es durch die Alge, sei es durch anhaftende Mikroorganismen zuerst zu Kohlensäure oxydiert und diese assimiliert werde, um nur die nächstliegende Fehlerquelle zu erwähnen [2]. Es ist daher sehr begreiflich, daß Bokorny danach strebte, seine Ergebnisse fester zu fundieren. So macht er nach längerer Pause 1908 [3] wieder Angaben über Stärkebildung bei Spirogyra unter Einwirkung von formaldehydschwefligsaurem Natrium. Sie war wiederum besonders ausgiebig im Hellen, auch dann, wenn man „die sonst unvermeidliche Kohlensäure durch einen langsamen Wasserstoffstrom sowie durch Herstellung der betreffenden Flüssigkeit mit ausgekochtem Wasser fernhielt". Doch findet Bokorny diesmal auch bei Dunkelkulturen Stärkebildung in 0,1 % Lösung des formaldehydschwefligsauren Salzes gleichfalls bei Durchleitung von Wasserstoff [4], dieselbe sei allerdings weniger ausgiebig als im Lichte. Später widerspricht er dem mit der summarischen Ausführung, aus formaldehydschwefligsaurem Natrium erfolge im Dunkeln keine Stärkebildung [5].

§ 3.

In der Folge ist Überwindung der Scheu vor der Benutzung des freien Formaldehydes zu verzeichnen und Rückkehr zu seiner Verwendung. Hier machte diesmal Bouilhac [6] den Anfang, indem er mit Algen beimpften Salzlösungen spurenweise Formaldehyd zufügte und diese Zufuhr periodisch wiederholte. Im übrigen verblieb er bei seiner oben beschriebenen Methodik und erzielte auch ähnliche Resultate wie seinerzeit mit Methylal; nämlich Wachstum der Algen (Rohkultur: Anabaena, Nostoc und zum Teil Chlorella) in der aldehydhaltigen Lösung bei schwachem Licht, nicht hingegen in reiner Minerallösung. Auch diesmal verfehlte bei Lichtmangel der Aldehydzusatz seine Wirkung. Einige Jahre danach erhielt dann Bokorny [7] bei Spirogyra mit freiem Al-

---

[1]) Landwirtschaftl. Jahrbücher 21 (1892) 450 u. 459. (Vgl. Pfeffer: Physiologie I. 424).

[2]) Andere bei Treboux: Bot. Ber. 23 (1905) 434. Übrigens bemerkt Bokorny [Pflüger's Archiv 125 (1908) 474] im Hinblick auf eigene ältere Versuche, daß Kohlendioxyd durch die ganze Versuchsanstellung wohl nicht sicher ausgeschlossen war. Gilt dies allgemein, so fielen seine früheren Versuche überhaupt aus.

[3]) Pflüger's Archiv 125 (1908) 467.

[4]) Ebenda 483.

[5]) Bokorny: Biochem. Z. 36 (1911) 92.

[6]) Bouilhac: C. R. 135 (1902) 1369.

[7]) Bokorny: Pflüger's Archiv 125 (1908) 467.

dehyd Stärkebildung, wenn er denselben spurenweise mit dem Wasserstoffstrom zutreten ließ. Dieser Versuch war im Hellen durchgeführt, aber schon im nächsten Jahre berichtete BOKORNY [1]) über den gleichen Erfolg bei Lichtsabschluß und gibt Stärkebildung im Dunkeln bei neuntägigem Verweilen in 0,001 % Formaldehyd an. Etwas später hat BOKORNY [2]) dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß hier eine Reizwirkung vorliegen könne und teilt einen Einzelversuch zur Prüfung dieser Annahme mit. Derselbe (Trockengewichtsbestimmung) ergab einen derart geringfügigen Ausschlag, daß BOKORNY selbst von ihm sagt, „der Versuch kann zugunsten der Formaldehydernährung gedeutet werden". Damit dürfte seine Unzulänglichkeit genügend gekennzeichnet sein [3]).

Die Wirkung des freien Formaldehydes auf höhere Pflanzen studierte zuerst BOKORNY [4]); er fand bei Applikation einer 1 ‰ Lösung von der Wurzel her (Wasserkulturen oder Topfpflanzen) starke Giftwirkung. Ebenso erlag das submerse Myriophyllum eingetaucht in eine gleich konzentrierte Lösung rasch. Es folgte eine Dissertation ASSFAHL's [5]), der Zea Mays und Phaseolus vulgaris als Versuchspflanzen benutzte, zu bindenden Schlüssen indes nicht kam (Wurzelapplikation). TREBOUX [6]) untersuchte das Verhalten von Elodea, diese wieder eingetaucht in Formaldehydlösung, und konstatierte die Harmlosigkeit von 0,0005—0,001 % Lösungen (0,01 % tötete in 24 Stunden, auch 0,005 wirkte giftig). Stärkebildung in entstärkten Sproßspitzen konnte aber durch diese unschädlichen Konzentrationen weder im Dunkeln noch auch bei Belichtung hervorgerufen werden. Wohl aber trat dieselbe prompt (innerhalb von 1 bis 2 Stunden) ein, sofern den Lichtkulturen Kohlensäure zugeführt oder die Dunkelkulturen, bei denen der Kohlensäureausschluß erübrigte, belichtet wurden, und zwar dies auch in der Formaldehydlösung [7]). Aus dem gleichen Jahre liegen hingegen positive Angaben von BOUILHAC und GIUSTINIANI [8]) vor. Diese kultivierten Sinapis in mineralischen

---

[1]) BOKORNY: Ebenda 128 (1909) 565.

[2]) BOKORNY: Biochem. Z. 36 (1911) 87.

[3]) Der so kritisierte Versuch taucht neuerdings bei BOKORNY (Biol. C. B. 36 (1916) 399] wieder auf.

[4]) BOKORNY: Landwirtsch. Versuchsstationen 36 (1889) 238; auch Habilitationsschrift (Erlangen 1888) 24.

[5]) ASSFAHL: Diss. Erlangen 1893.

[6]) TREBOUX: Flora 92 (1903) 73.

[7]) Diese Stelle müssen USHER und PRIESTLEY [Proc. Royal. Soc. 77 B. (1905) 369] gründlich mißverstanden haben, wenn sie danach schreiben, daß TREBOUX Stärkebildung für Elodea aus 0,001 % Formaldehyd gefunden habe. MELDOLA [Proc. chem. Soc. 89 (1906) 749] und SCHRYVER [Proc. Royal. Soc. 82. B. (1910) 231] dürften die gleiche irrige Angabe dieser Quelle entnommen haben.

[8]) BOUILHAC u. GUISTINIANI: C. R. 136 (1903) 1155. Eine wenig besagende beiläufige Bemerkung BOUILHAC's [C. R. 133 (1901) 751] über

Nährlösungen und fügten denselben jeden dritten, später jeden zweiten Tag tropfenweise Formaldehydlösung zu. Bei Gaben von 3 und noch ausgesprochener von 6 Tropfen war die Entwicklung nach fast 2 Monaten besser als ohne diesen Zusatz; 10 Tropfen ergaben Indifferenz und 20 Schädigung. Die Lichtstärke war demnach derart, daß sie auch ohne jede Zugabe organischer Stoffe das Wachstum ermöglichte, wurde sie herabgesetzt, so gingen sämtliche — auch die Aldehydpflanzen — zugrunde. Ein in Aussicht gestellter zweiter Bericht ist meines Wissens nicht erschienen [1]).

Man wird, abgesehen von den vereinzelten Versuchen mit Submersen (Myriophyllum, Helodea), die bis dahin bei höheren Pflanzen benutzte Methodik nicht gerade glücklich nennen dürfen. Denn vorausgesetzt der Formaldehyd entsteht wirklich intermediär im Assimilationsprozeß, so tut er dies jeweils nur in geringen, rasch der Weiterverarbeitung unterliegenden Mengen, und der Ort seines Auftretens sind die Assimilationsorgane d. h. die Blätter. Bei Applikation durch das Wurzelsystem müßte demnach dieses Gift einen relativ weiten Weg im Pflanzenkörper zurücklegen, ehe es an die Stelle seines mutmaßlichen Verbrauches gelangte. Es darf daher als ein methodischer Fortschritt bezeichnet werden, daß Grafe und v. Portheim [2]) dazu übergingen, den Formaldehyd in Gasform unmittelbar den Assimilationsorganen darzubieten, indem sie die Versuchspflanzen in eine aldehydhaltige Atmosphäre versetzten, die Wurzeln aber sorgfältig vor dem Zutritt des Giftes schützten [3]).

Zu den Versuchen wurden die Pflanzen in einen abgeschlossenen Luftraum (Glocke) gebracht, in dem eine kleine Schale mit Aldehydlösung stand. Durch Variieren der Konzentration dieser Lösung waren die Autoren in der Lage, den Aldehydgehalt der Binnenluft gleichfalls zu variieren und zwar, gleichbleibende Temperatur vorausgesetzt, um in roher Annäherung quantitativ bestimmbare Beträge. Auf diese Weise fanden Grafe

Methylalwirkung lasse ich im Hinblick auf das oben S. 107 Gesagte weg; zumal Bokorny [Biochem. Z. 36 (1911) 83] auch für höhere Pflanzen eine fördernde Wirkung des Methylalkohols fand.

1) Neuerdings kommt Bokorny in einer längeren Abhandlung [Biochem. Z. 71 (1915) 321] auf Methylalkohol-, Methylal- und Glycerinwirkung bei höheren Pflanzen zurück und gibt Förderung an. Ich gehe auf diese Arbeit, die vielfach Kritik vermissen läßt, nicht ein, denn für den vorliegenden Zweck ist dieselbe, selbst wenn man Bokorny's Beweise als gelungen ansehen will, aus den oben angegebenen Gründen ohne Belang.

2) Grafe u. Portheim: Öst. Bot. Z. 59 (1909) 19.

3) Die Verbesserung liegt demnach nach meinem Ermessen in der Wahl des Ortes der Applikation, nicht darin, daß gasförmiger an Stelle von gelöstem Formaldehyd geboten wurde, wie ich im Hinblick auf verschiedene literar. Äußerungen bemerke.

und v. PORTHEIM eine relativ beträchtliche Resistenz von Phaseolus gegen gasförmigen die oberirdischen Teile umspülenden Formaldehyd, wurden doch bis zu 0,04 % im Luftraum ertragen, während nach TREBOUX die Grenze für die in wässerige Lösung untergetauchte Elodea unterhalb 0,005 liegt. Außerdem wurde eine Aufnahme des Formaldehydes festgestellt. Ob aber dieser „aufgenommene" Aldehyd „verwertet" werde, wird — und das mit Recht — ausdrücklich offen gelassen.

Der gleichen Methode — Zuführung von gasförmigem Formaldehyd — bediente sich in einer ein halbes Jahr später erschienenen Arbeit BOKORNY [1]), welcher den Aldehyd in verschiedenen Konzentrationen in der Sperrflüssigkeit (30 % Natronlauge) löste. Seine Versuche scheinen im Hinblick auf die von ihm behauptete Verwertung des Formaldehydes wenig beweisend. Denn er benutzte als Kriterium die Lebensdauer von Sinapiskeimlingen, die sich aus Samen im Versuchsgasraum entwickelten. In den Kontrollen, Glasglocken mit Wasserabschluß, hielten sich die Pflanzen ziemlich übereinstimmend nur etwa drei Wochen, während sie bei Formaldehydzugabe dreißig (Versuch 5) und siebenundzwanzig (Versuch 6, Dunkelkultur) Tage ausdauerten. Eine einzige Kontrolle hatte jedoch gleichfalls den 30 % Laugenabschluß, der bei den Aldehydkulturen durchweg angewandt wurde. Und gerade diese ergab ebenfalls eine Lebensdauer von vier Wochen oder, wie vom gleichen Versuch an anderer Stelle gesagt wird, wuchs drei Wochen ohne Lufterneuerung und war in der vierten Woche abgestorben (vertrocknet). Ich kann mich des Verdachtes nicht erwehren, daß die Unterschiede in dem Feuchtigkeitsgehalt, bedingt durch die verschiedenen Abschlußflüssigkeiten (30 % NaOH gegen Wasser), für die gefundenen Differenzen in der Lebensdauer verantwortlich zu machen sind [2]).

Die Behauptung BOKORNY's, es sei undenkbar, daß die Pflanzen vier Wochen von Reservematerial gelebt hätten, ist durch nichts begründet. BAKER [3]) bildet übrigens sogar 33 Tage, also fast fünf Wochen alte Dunkelkeimlinge der gleichen Art ab. Doch besagen diese Zeitangaben ohne Mitteilung der sonstigen Außenfaktoren (Temperatur usw.) nicht viel. Ebensowenig gaben erneute Wasser- und Topfkulturen mit Verabreichung des Aldehydes von der Wurzel her ein positives Resultat [4]), so daß die Behauptung BOKORNY's, auch Blütenpflanzen wurden vom

[1]) BOKORNY: Pflüger's Archiv 128 (1909) 565.
BAKER's [Ann. Bot. 27 (1913) 412] Darstellung ist danach zu berichtigen.

[2]) THEODORESCO [Rev. gén. d. Bot. 11 (1894) 445] brachte bei Versuchen mit und ohne CO_2 zur Erzielung gleichmäßiger Feuchtigkeit Schalen mit Schwefelsäure unter die Glocken.

[3]) Annals of Bot. 27 (1913) Taf. 31 c.

[4]) BOKORNY: Biochem. Z. 36 (1911) 83.

Verfasser mit freiem Aldehyd ernährt, als experimentell nicht begründet angesehen werden muß.

Inzwischen hatte GRAFE gemeinsam mit VIESER [1]) mit sehr sorgsamer Arbeitsweise seine Versuche mit Phaseolus weitergeführt. Die Aufnahme von Formaldehyd durch die Keimlinge wurde bestätigt und als an den Lichtzutritt geknüpft erkannt, in Dunkelkulturen unterblieb sie. Des Weiteren suchten GRAFE und VIESER durch zahlreiche Trockengewichtsbestimmungen die Frage, ob wirklich eine Verwertung des Aldehyds stattgefunden habe, zu entscheiden. Indes wurde ihren Bestrebungen ein voller Erfolg nicht zuteil. Und so sagen sie am Schlusse ihrer Abhandlung: „Wir betrachten das Vorstehende nur als vorläufige Mitteilung und möchten daraus noch nicht den definitiven Schluß auf die Assimilierbarkeit des gasförmigen Formaldehydes gezogen wissen“ [2]). An anderer Stelle [3]) äußern sich die Autoren allerdings entschiedener, doch möchte ich die vorsichtige Formulierung vorziehen. Denn aus in der Originalarbeit angegebenen Gründen konnten die Versuche nicht länger ausgedehnt werden und mußten in einem Entwicklungsstadium der Keimlinge abgebrochen werden, in dem für die Gesamtdauer des Versuches der Trockensubstanzverlust durch die Atmung den Assimilationsgewinn auch für die normal kultivierten Kontrollen (über einen Versuch, der eine Ausnahme machte, siehe unten Anmerkung 5) übertraf. Es war daher nur möglich, die Beträge dieser Trockensubstanzabnahmen zu vergleichen. Dieselben waren bei den ohne Kohlensäure am Lichte gezogenen Formaldehydpflanzen in 8 Fällen geringer und in 4 Fällen größer als bei den unter normalen Bedingungen kultivierten Keimlingen. Zur Beurteilung dieser Werte ist die Kenntnis des Trockensubstanzverlustes bei Kohlensäure- und Formaldehyd-frei gehaltenen Kontrollen unerläßlich, seine Mitteilung haben die Verfasser leider unterlassen mit der Begründung, daß „hier ebenfalls die Schwankungen zwischen äußerst niedrigen und die normalen erreichenden oder übertreffenden Werten zu groß waren“ [4]). Damit wird die selbständige Beurteilung der tabellarisch im Auszuge mitgeteilten Versuche durch den außenstehenden Leser unmöglich gemacht und müssen dieselben ungeachtet der Mühe und Sorgfalt der Autoren bei der weiteren Betrachtung unberücksichtigt bleiben [5]).

[1]) GRAFE u. VIESER: Bot. Ber. 27 (1909) 431.

[2]) l. c. S. 446.

[3]) l. c. S. 440 und GRAFE: Bot. Ber. 29 (1911) 19.

[4]) l. c. S. 440.

[5]) Da ich somit die GRAFE-VIESER'schen Versuche ausschalte, brauche ich auf einzelne methodische Unzulänglichkeiten derselben nicht einzugehen. Erwähnt sei, daß die kohlensäurefreien Serien (mit oder ohne Formaldehyd) Sauerstoffmangel litten, da die Atmungskohlensäure durch die Lauge weggefangen wurde; die normal gezogenen wurden von diesem Mangel nicht be-

Dagegen ist — von den Trockengewichtsbestimmungen also abgesehen — aus den Figuren GRAFE's eine bessere oder raschere Entwicklung der Formaldehydpflanzen zu erkennnen. Da dieser Erfolg auch dann eintrat, wenn die Kotyledonen zuvor abgeschnitten wurden, kann derselbe nicht wohl auf eine beschleunigte Mobilisation von Reservematerial zurückgeführt werden [1]).

Kürzlich erschien dann wiederum eine sehr gewissenhaft durchgeführte Arbeit von BAKER [2]), die auch in methodischer Hinsicht Neues bietet. Denn einmal wurden Samenquellung und Keimlingsentwicklung, bis zu 33 Tagen, vollständig in der Formaldehyd-haltigen Atmosphäre durchgeführt, ein Verfahren, das durch eine automatisch geregelte kontinuierliche Wasser- (bzw. Mineralsalz-Nährlösung) Zufuhr ermöglicht wurde. Wenn dadurch die Entfernung der Reservestoffbehälter und die Isolierung des Wurzelsystems unmöglich gemacht wurde, so dürfte dies für das benutzte Objekt (Sinapis alba) und die gewählte Fragestellung (Trockengewichtsbestimmungen) keine Nachteile gebracht haben. Außerdem wurde die Luft des Kulturraumes (Glocke) durch ununterbrochene Durchleitung während der ganzen Dauer des Versuches erneuert. Die Aldehydzufuhr vollzog sich dabei in der Weise, daß der entsprechend gereinigte Luftstrom eine Formalinlösung (40 %) oder festen Paraformaldehyd passierte. Der dadurch erreichte Gehalt der Luft an Formaldehyd konnte empirisch, freilich nur näherungsweise, aber für den beabsichtigten Zweck hinlänglich genau, bestimmt werden. Er ließ sich außerdem durch Änderung der Temperatur des Formalin- usw. Behälters variieren.

Bestimmt wurde das Anfangsgewicht der Samen — nach längerem Verweilen im Chlorcalciumexsiccator als Trockensubstanz genommen — und das Trockengewicht der Keimpflanzen beim Abschluß der Versuche, erhalten durch Erhitzen auf 80—100° [3]). Von letzterem Werte wurde

troffen; ihnen lieferte die Assimilation eben der Atmungskohlensäure genügend. Bei längerer Dauer hätte hingegen letzteren die Kohlensäure gefehlt, doch kommt dieses Moment nicht zur Geltung, da der Trockengewichtsverlust verursacht durch die Atmung noch nicht wieder voll ersetzt war. Der Versuch vom 24. Mai (normale Serie) scheint fehlerhaft. Es findet sich bei diesem laut Tabelle eine Zunahme des Trockengewichtes von 0,4124 g (= 173 %) während das abgeschlossene Luftquantum (wohl nicht über 8000 ccm, denn GRAFE sagt, daß die Glocke etwa halb so groß als die Versuchsglocken (14 550 ccm) gewesen sei) nur rund 0,005 g Kohlensäure, entsprechend etwa 0,0035 g Zucker, enthielt. Die übrigen Bedingungen kommen für diese Differenz nicht auf.

[1]) Weitere Mitteilungen GRAFE's: Bot. Ber. 29 (1911) 19; Biochem. Z. 32 (1911) 114.

[2]) BAKER: Annals of Bot. 27 (1913) 411.

[3]) Dies Verfahren ist nicht korrekt; es wird nicht alles Wasser im Exsiccator weggehen. Doch ist der Fehler für alle Serien (Kontrollen und

Verhältnis von Trockengewicht der Ernte zu dem der Aussaat (100).

	(Dunkelversuch) Luft mit CO_2 ohne CH_2O:	Luft ohne CO_2 mit CH_2O:	Kontrolle Hell mit CO_2:
Versuch VI	56,50	38,48	79,56

Es war demnach bei den Versuchen BAKER's mit Formaldehydzufuhr niemals eine absolute Zunahme der Trockensubstanz zu verzeichnen, sondern lediglich eine verringerte Abnahme; und das selbst bei einem Aldehydgehalt der Atmosphäre von 0,52 %, bei dem die Kohlenstoffkonzentration mehr als das 15 fache der normaliter durch die 0,04 % Kohlensäure der Luft gegebenen darstellt.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß einmal für eine höhere Pflanze — weiße Petala von Saxifraga Wallaceï — Stärkebildung auf 0,001 % Formaldehydlösung angegeben wird [1]), doch schreibt EWART [2]) diesen nur im Lichte verlaufenden Vorgang den wenn auch spärlich vorhandenen Chloroplasten der Blumenblätter zu. Auch die Beobachtung GRAFE's, daß Formaldehyd die Stärkebildung hemmt [3]), ist geeignet, Bedenken gegen diesen Versuch einzuflößen.

Die vorstehend referierten Versuche haben für die in verschiedenartigster Weise gehandhabte Zufuhr von Formaldehyd in mäßigen nicht schädigenden Dosen zuverlässig die folgenden Wirkungen ergeben [4]):

1. Im Dunkeln Stärkebildung bei Spirogyra (BOKORNY).
2. In gedämpftem Lichte Algenentwicklung bei einer Lichtintensität, die eine solche in rein anorganischer Nährlösung nicht erlaubte (BOUILHAC).

Für höhere Pflanzen bei Belichtung:

3. Eine Aufnahme des Aldehydes (GRAFE u. PORTHEIM, GRAFE u. VIESER).
4. Ein besseres Aussehen von Phaseoluskeimlingen, die ihrer Kotyledonen beraubt waren, verglichen sowohl mit kohlensäurefrei als auch mit normal gezogenen Pflänzchen (GRAFE).
5. Für Keimlinge von Sinapis bei Zugabe von Formaldehyd und Ausschluß von Kohlendioxyd ein Trockengewicht der Ernte, das größer war als das gleich alter, ebenfalls ohne Kohlensäure, zugleich aber ohne Formaldehyd gewachsener Kontrollen, geringer

[1]) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. 78. B. (1906) 321.
[2]) EWART: Ebenda 80. B. (1908) 30.
[3]) Siehe im folgenden S. 118, aber auch den S. 109 mitgeteilten Versuch von TREBOUX.
[4]) Wobei ich die Befunde, deren Vieldeutigkeit offenkundig ist, wie z. B. den verlangsamten Stärkeschwund ausgeschlossen habe.

Verhältnis von Trockengewicht der Ernte zu dem der Aussaat (100).

	(Dunkelversuch) Luft mit CO_2 ohne CH_2O:	(Dunkelversuch) Luft ohne CO_2 mit CH_2O:	Kontrolle Hell mit CO_2:
Versuch VI	56,50	38,48	79,56

Es war demnach bei den Versuchen BAKER's mit Formaldehydzufuhr niemals eine absolute Zunahme der Trockensubstanz zu verzeichnen, sondern lediglich eine verringerte Abnahme; und das selbst bei einem Aldehydgehalt der Atmosphäre von 0,52 %, bei dem die Kohlenstoffkonzentration mehr als das 15 fache der normaliter durch die 0,04 % Kohlensäure der Luft gegebenen darstellt.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß einmal für eine höhere Pflanze — weiße Petala von Saxifraga Wallaceï — Stärkebildung auf 0,001 % Formaldehydlösung angegeben wird [1]), doch schreibt EWART [2]) diesen nur im Lichte verlaufenden Vorgang den wenn auch spärlich vorhandenen Chloroplasten der Blumenblätter zu. Auch die Beobachtung GRAFE's, daß Formaldehyd die Stärkebildung hemmt [3]), ist geeignet, Bedenken gegen diesen Versuch einzuflößen.

Die vorstehend referierten Versuche haben für die in verschiedenartigster Weise gehandhabte Zufuhr von Formaldehyd in mäßigen nicht schädigenden Dosen zuverlässig die folgenden Wirkungen ergeben [4]):

1. Im Dunkeln Stärkebildung bei Spirogyra (BOKORNY).
2. In gedämpftem Lichte Algenentwicklung bei einer Lichtintensität, die eine solche in rein anorganischer Nährlösung nicht erlaubte (BOUILHAC).

Für höhere Pflanzen bei Belichtung:

3. Eine Aufnahme des Aldehydes (GRAFE u. PORTHEIM, GRAFE u. VIESER).
4. Ein besseres Aussehen von Phaseoluskeimlingen, die ihrer Kotyledonen beraubt waren, verglichen sowohl mit kohlensäurefrei als auch mit normal gezogenen Pflänzchen (GRAFE).
5. Für Keimlinge von Sinapis bei Zugabe von Formaldehyd und Ausschluß von Kohlendioxyd ein Trockengewicht der Ernte, das größer war als das gleich alter, ebenfalls ohne Kohlensäure, zugleich aber ohne Formaldehyd gewachsener Kontrollen, geringer

[1]) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. 78. B. (1906) 321.
[2]) EWART: Ebenda 80. B. (1908) 30.
[3]) Siehe im folgenden S. 118, aber auch den S. 109 mitgeteilten Versuch von TREBOUX.
[4]) Wobei ich die Befunde, deren Vieldeutigkeit offenkundig ist, wie z. B. den verlangsamten Stärkeschwund ausgeschlossen habe.

aber als das normal assimilierender Pflanzen, geringer ferner als das Trockengewicht der Aussaat (Baker).

Die Wirkungen auf höhere Pflanzen waren streng an den Lichtzutritt geknüpft, vor allem war bei Lichtabschluß weder die Aufnahme des Aldehydes (Grafe), noch der Einfluß auf das Trockengewicht erkennbar (Baker).

Nach dem zu Eingang dieses Kapitels Ausgeführten wird man mit diesen Ergebnissen, so bescheiden dieselben im ersten Augenblick erscheinen, zufrieden sein können. Doch will ich nicht unterlassen, nochmals darauf hinzuweisen, daß dies und nicht mehr mit Sicherheit festgestellt ist, und daß davon, daß es etwa gelungen wäre, die Kohlensäure vollwertig durch Formaldehyd zu ersetzen, keine Rede sein kann.

§ 4.

Die Frage nun, ob mit diesen Befunden eine assimilatorische Verwertung des Formaldehydes bewiesen ist, sei für die Einzelfälle jeweils gesondert behandelt.

Soweit es sich bei den Algenversuchen um Rohkulturen handelt, und das trifft sowohl für Bokorny wie für Bouilhac zu, ist die Möglichkeit nicht unbedingt abzuweisen, daß vorhandene Bakterien den Formaldehyd zunächst in eine andere organische Verbindung überführten und daß diese erst von der Alge verwendet wurde. Der Gedanke ist nicht so weit hergeholt, als das auf den ersten Blick erscheinen möchte, wie unter anderem eine Bemerkung Karsten's [1]) lehrt, welcher gewisse Eigentümlichkeiten im Verhalten von Diatomeen gegen Glycerinlösung in entsprechender Weise, d. h. durch Annahme von Spaltungen hervorgerufen durch Bakterien deutete. Auch steht damit die allgemeine Erfahrung der letzten Jahre im Einklang, welche die Liste der zur Ernährung niederer Algen brauchbaren Stoffe bei Verwendung zuverlässiger Reinkulturen mehr und mehr eingeschränkt hat; wie z. B. die unten angeführte Abhandlung Treboux's und die Arbeiten von E. Pringsheim [2]) zeigen.

Doch soll davon abgesehen werden und die Angabe Bokorny's ungeachtet des Widerspruchs von Treboux [3]), der schließlich andere Formen untersuchte, als gesichert betrachtet werden. Dann steht man vor der Frage, beweist die Stärkebildung im Dunkeln [4]) die Assimilation des Aldehydes?

[1]) Karsten: Flora 89 (1901) 419. Siehe ferner Richter: Ernährung der Algen (1911) 25.

[2]) E. Pringsheim: Beiträge z. Biolog. der Pflanzen 12 (1912) 1 u. 49.

[3]) Treboux: Bot. Ber. 23 (1905) 433.

[4]) Die Versuche im Hellen sind, wie früher dargelegt, ohnehin nicht beweisend.

Die Beantwortung verlangt einen kurzen Überblick über die sonstigen Deutungsmöglichkeiten der mitgeteilten Versuche.

Auf eine Fehlerquelle, die außerhalb der untersuchten Alge gelegen wäre, hat nach LIPPMANN V. MEYER [1]) hingewiesen, indem er darauf aufmerksam machte, daß bei Verwendung alkalisch reagierender Nährlösungen schon deren Einwirkung eine Kondensation des Aldehydes zur Folge haben könne [2]), womit dann ein fertig gebildeter Zucker der Pflanze geboten werde. Dieser Einwand trifft indes BOKORNY's letzte Versuche nicht, denn seine monokaliumphosphathaltige Nährlösung wird nicht alkalisch reagiert haben. Verlegt man den Ort der Aldehydkondensation in das (alkalische) Plasma, so wäre damit die Verwertung des Aldehydes, die jetzt allein in Frage steht, angenommen und die Alkalität wäre eben das Hilfsmittel dazu. Im übrigen möchte ich diesem Einwand überhaupt keine allzugroße Bedeutung zumessen.

Von inneren Bedingungen ist nach der herrschenden Auffassung die Stärkebildung geknüpft an eine bestimmte Zuckerkonzentration im Chloroplasten [3]). Diese erreicht, wird jede Vermehrung des Zuckers Stärkebildung bewirken. Von den Vorgängen, die außer Assimilation, das heißt Zuckerbildung aus dem von außen gebotenen Rohstoff durch die Pflanze, eine Erhöhung der Zuckerkonzentration herbeiführen, scheiden Zuckerzufuhr von außen, sowie Konzentrationssteigerung durch Entzug von Lösungsmittel [4]) für den vorliegenden Versuch aus [5]). Nicht undenkbar wäre eine durch den Einfluß des Aldehydes bewirkte Umwandlung anderweitiger Inhaltsstoffe der Zelle in Zucker und in der Folge Stärke. Im Hinblick auf den Übergang von Stärke in Fett und umgekehrt in Bäumen [6]) (und Laubblättern) [7]) könnte vielleicht letzteres als Bildungsmaterial vorgestellt werden; doch bereitet seine im gegebenen Falle normaliter relativ geringe Menge [8]) Schwierigkeiten [9]).

[1]) Zit. LIPPMANN: Zuckerarten. 1780.

[2]) Schon Kaliumsulfat oder Carbonat genügen. LOEW: Chem. Ber. 21 I (1888) 271; 22 I (1889) 471.

[3]) CZAPEK: Biochem. I. 482. Siehe aber LUNDGARD [Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1914) 450], bei dem sich Angaben finden, die auf weitere Komplikation schließen lassen.

[4]) Diese Möglichkeit wurde meines Wissens nur in einem Falle — Sedum spectabile von BOEHM [Bot. C. B. 37 (1889) 200] — realisiert. OVERTON spricht in einem Vortrage [Vierteljahrsschrift naturforsch. Gesellsch. Zürich 44 (1899) 132] davon als allgemein gültig. Versuche sind entsprechend dem Charakter dieser Publikation, nicht mitgeteilt. LUNDGARD, an der in vorstehender Anmerk. genannten Stelle, findet keine Zunnahme der Stärke bei Plasmolyse.

[5]) BOKORNY: Bot. C. B. 37 (1889) 414.

[6]) CZAPEK: I. S. 749.

[7]) Ebenda S. 751; an beiden Stellen Literatur.

[8]) Fettgehalt von Spirogyra 6—9 % der Trockensubstanz. LOEW u. BOKORNY: J. prakt. Chem. N. F. 36 (1887) 272.

[9]) Siehe darüber noch im folgenden S. 118/119.

Ohne Steigerung der Zuckerkonzentration ist Stärkebildung durch Verschiebung der Grenzkonzentration möglich. Erfolgt diese nach unten, liegt also der neue Grenzwert tiefer, so wird es ohne Neubildung oder Aufnahme von Zucker zum Auftreten von Stärke kommen, sofern der vorhandene Gehalt die nunmehrige neue Grenzkonzentration überschreitet. Ich erinnere an die Zuckerbildung in stärkehaltigen Organen (Kartoffel[1]), Blätter[2])) bei starker Abkühlung (Erhöhung der Zuckergrenzkonzentration) und das Verschwinden des Zuckers begleitet von einer Rückbildung der Stärke bei Steigen der Temperatur (Herabsetzung der Grenzkonzentration). Ähnliches wird auch für narkotische Einflüsse angegeben, wobei allerdings in der Regel die Spaltungsvorgänge überwiegen[3]). Speziell unter der Einwirkung des Formaldehydes haben Grafe[4]) bzw. Grafe und Richter[5]) vermehrten Zuckergehalt der Versuchspflanzen bei Ausbleiben der Stärkebildung beobachtet. Für Äther hat Johannsen[6]) schon vor geraumer Zeit gefunden, daß die Art des Effektes von der Konzentration des Narkotikums abhängt; schwache Gaben begünstigen die Kondensation (Stärkebildung), höhere die Hydrolyse (Zuckerbildung).

Für Formaldehyd könnte Ähnliches zutreffen, andernfalls besteht ungeachtet der Verschiedenheit der Objekte ein gewisser Widerspruch zwischen Grafe (Verhinderung der Stärkebildung durch Aldehyd) und Bokorny (Verwertung des Aldehydes an Stärkebildung erkannt) bzw. Treboux (bei Kohlensäurezufuhr und Belichtung Stärkebildung in der Aldehydlösung).

Zur Beurteilung der Tragweite dieses Einwandes ist die Kenntnis des physiologischen Zustandes der Zellen beim Beginn des Versuches wesentlich. Ist ein ausgesprochener Hungerzustand anzunehmen, so wird man den erörterten Möglichkeiten nicht viel zutrauen können. Doch zweifle ich etwas, ob ein solcher gerade in Bokorny's letzten Versuchen vorhanden war. Bokorny entstärkte mit 0,1 % Calciumnitrat und erreichte damit bei günstiger Temperatur in zwei Tagen Verschwinden der Stärke, während anderenfalls Wochen dazu erforderlich waren. Bokorny schreibt diesen Unterschied Differenzen in der Wachstumsgeschwindigkeit zu, und seine Angabe, daß die Wirkung des Calciumsalzes bei künstlich überwinterten Kulturen länger auf sich warten ließ, spricht dafür. Denkbar wäre aber eine direkte oder indirekte hydrolysierende Wirkung des Calciumnitrates (Steigerung der Grenzkonzentration), zu der in der Folge der Formaldehyd antagonistisch gewirkt hätte. Bokorny gibt folgende Beschreibung seines Materiales nach einem

[1]) Müller-Thurgau u. Andere zit. bei Czapek: I. 465.

[2]) Lidforss, Czapek u. A. siehe ebenda S. 483.

[3]) Vgl. die Zusammenstellung bei Grafe u. Richter: Wiener Akademie Sitzungsberichte: Bd. 120 (1911), Abtg. I 1187.

[4]) Grafe: Ber. d. deutsch. bot. Ges. 29 (1911) 24.

[5]) Grafe u. Richter: l. c.

[6]) Zit. nach Grafe u. Richter. Vgl. auch die dortigen Angaben über Befunde Hempel's.

Formaldehydversuch: „Nach neuntägigem Aufenthalt im Dunkeln zeigten sich die Spirogyren überreich mit Stärke angefüllt. Mit Jodlösung färbte sich das Plasma so intensiv blauschwarz, daß eine Unterscheidung nicht blauer Stellen häufig nicht mehr möglich war.“ Ich muß sagen, daß diese ungewöhnliche Menge und scheinbar auch ungewöhnliche Lokalisation der Stärke geeignet erscheint, bedenklich zu machen, besonders, wenn man sich der älteren negativen Befunde erinnert und BOKORNY's Seite 109 angeführten Versuch über die Möglichkeit einer Reizwirkung berücksichtigt [1]).

Wenn ich demnach zum Schlusse komme, daß BOKORNY's Versuchsdeutung, also die Annahme, es habe wirklich eine Verwertung des Aldehydes stattgefunden, für die plausibelste zu halten ist, so geschieht dies nur unter nicht unerheblichen Bedenken, und es scheint mir wohl möglich, daß eine allseitig kritische experimentelle Nachprüfung zu einer abweichenden Interpretation der Befunde veranlassen kann.

Bei BOUILHAC's Versuchen könnte, abgesehen von obiger genereller Beschränkung, an den Einwurf V. MEYER's gedacht werden, denn eine alkalisch reagierende Nährlösung [2]) dürfte vorgelegen haben. Daß bei einer für rein autotrophes Gedeihen ungenügenden Belichtung Zucker ernährt, hat überdies BOUILHAC selbst erwiesen. Andernfalls, d. h. wenn man über diesen Punkt hinweggeht, dürfte der Versuch im Sinne einer Assimilation des Formaldehydes zu deuten sein, wenn auch das Licht nur gedämpft war und nicht vollständig ausgeschlossen wurde. Denn die Kontrollen ohne Formaldehyd zeigten keine Entwicklung. Wollte man hier eine Oxydation des Aldehydes annehmen und die nachherige Verarbeitung der dabei entstehenden Kohlensäure, so ist nicht einzusehen, warum die Kontrollen bei gleicher Lichtintensität die ihnen ebenso, nur vielleicht in schwächerer Konzentration zur Verfügung stehende Kohlensäure nicht zu verarbeiten vermochten. Da das Licht zweifelsohne „limiting factor“ im Sinne BLACKMAN's [3]), könnte eine Erhöhung des Kohlensäurepartiärdruckes keine Wirkung äußern.

Von den für höhere Pflanzen festgestellten Tatsachen ist natürlich die erste, Aufnahme des Aldehydes, für sich allein nicht beweisend, wird auch von GRAFE und PORTHEIM dafür nicht angesehen. Sie er-

[1]) Dazu sind die Bemerkungen VAN WISSELINGH's nachzusehen, der übermäßige Anhäufung von Stärke bei Spirogyren als Krankheitserscheinung deutet [Beihefte Bot. C. B. 24 I (1909) 169]. Der gleichen Abhandlung entnehme ich die Beobachtung, daß kernlose Zellen derselben Alge im Gegensatz zu normalen reichlich Fett enthalten (180/181). Das alles gibt zu denken, wenn auch eine unmittelbare Beziehung zu BOKORNY's Versuchen vorerst nicht zu ersehen ist.

[2]) BOUILHAC: C. R. 133 (1901) 55.

[3]) BLACKMAN, F. F.: Annals of Bot. 19 (1905) 281. Siehe aber LUBIMENKO: Rev. gén. d. Bot. 20 (1908) 162; WILLSTÄTTER u. STOLL: Chem. Ber. 48 II (1915) 1540, wonach vielleicht eine gewisse Revision von BLACKMAN's Vorstellungen nötig wird.

innert an die von PLANCHER mit RAVENNA und von FINCKE [1]) beobachtete Aldehydbindung oder Zerstörung durch Blattbreie und dergleichen. Unter Verweisung auf früher Gesagtes sei wiederholt, daß diese Erscheinung weder an Chlorophyllgehalt, noch an Leben geknüpft war, also gleicherweise mit der Zeit fortschreitend eintrat, wenn die Präparate vor dem Aldehydzusatz eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbad erhitzt wurden. Am raschesten verschwand der Aldehyd beim Erhitzen auf 100° in geschlossener Flasche. Hier handelt es sich also bestimmt um eine einfache chemische Umsetzung des Aldehydes mit einem Inhaltsstoff der Pflanze, vielleicht Eiweiß, worauf der entsprechende Befund mit Fleisch deuten könnte. Es wäre jedoch verfehlt, wollte man aus dieser Bindung ein Argument gegen die Verarbeitung des Aldehydes herleiten, sie könnte recht gut die Ouverture dazu darstellen. Auf die Beobachtung GRAFE's, daß das Verschwinden des Aldehydes nur bei Belichtung eintritt, komme ich gleich zurück, ebenso auf die aus GRAFE's Abbildungen erkennbare bessere Entwicklung der Keimlinge bei Aldehydzusatz.

Die Trockengewichtsbestimmung ergab folgendes: Zunahme wurde nicht gefunden. Es muß daher offen bleiben, ob eine solche bei längerer Versuchsdauer eingetreten wäre. Bei GRAFE starben die Formaldehydpflanzen etwas eher ab als die Kontrollen. Bestand somit stets eine Abnahme der Trockensubstanz bei den Formaldehydkulturen ohne Kohlensäure, so war diese doch geringer als beim Fehlen des Aldehydes (BAKER), größer aber als bei normaler Kultur.

Einem derartigen Verhalten können verschiedene Ursachen zugrunde liegen:

1. Unmittelbare Assimilation des Aldehydes.

2. Oxydation desselben zu Kohlensäure und Verarbeitung dieser [2]). Belichtung war ja bei allen Versuchen mit höheren Pflanzen unerläßlich.

3. Herabsetzung der Atmungsintensität.

Mit letzterer Annahme läßt sich die bei nicht schädigenden Formaldehyddosen beobachtete Entwicklung, welche die der Kontrollen erreichte oder übertraf, nur gezwungen in Einklang bringen [3]).

---

[1]) Siehe vorn S. 97.

[2]) Man könnte schließlich an weniger weitgehende Oxydation, etwa zu Ameisensäure denken und deren Verwertung annehmen.

[3]) Es liegen Versuche von BENEDICENTI u. DE TONI vor, aus denen hervorgeht, daß Formaldehyd bei Lichtabschluß in nicht zu starken Dosen die Atmung (gemessen an der ausgeschiedenen Kohlensäure) stimuliert. Doch sind diese kurz dauernden Beobachtungen (zweistündig in der Regel) mit den Dauerkulturen von GRAFE u. VIESER oder von BAKER nicht zu vergleichen, denn eine temporäre Förderung gefolgt von späterem Abfall unter den normalen Wert ist bei stofflichen Einflüssen auf Atmung mehrfach bekannt. BENEDICENTI u. DE TONI berichten selbst über derartige Ergeb-

Der zweiten Alternative — Oxydation zu Kohlensäure — kann die Angabe von GRAFE und VIESER entgegengehalten werden, daß nur bei Belichtung ein Verbrauch von Formaldehyd nachgewiesen werden konnte. BAKER hat eine experimentelle Prüfung angestrebt auf Grund folgender Überlegung. Wenn Formaldehyd zu Kohlensäure oxydiert wird, so muß bei Zugabe desselben und Lichtabschluß für einen bestimmten Verlust an Trockengewicht mehr Kohlensäure ausgeschieden werden als ohne diesen Zusatz. Wenn ich BAKER's umständliche und in manchen Punkten (Wasserbilanz) anfechtbare Berechnungen und theoretische Betrachtungen auf Seite lasse und die von ihr als nicht einwandfrei bezeichneten Versuche ausschalte, glaube ich doch, daß ihre experimentellen Daten mit Bestimmtheit folgendes ergeben. Das Verhältnis von Trockensubstanzverlust zu ausgeschiedener Kohlensäure betrug bei Abwesenheit von Formaldehyd 1 : 1,4; 1 : 1,3; 1 : 1,4; 1 : 1,4; 1 : 1,3; 1 : 1,3. Bei Gegenwart des Aldehydes, schwächere der früheren Dosen = 0,0875 %, ergab sich rund der gleiche Wert, nämlich in zwei Versuchen 1 : 1,3; 1 : 1,5. Wogegen eine Erklärung der oben mitgeteilten Trockensubstanzersparnis auf dieser Basis eine Aldehydoxydation verlangt hätte, die in den letzterwähnten Versuchen beiläufig [1]) eine Verringerung des Quotienten auf 1 : 2 hätte herbeiführen müssen.

Es ist somit eine Oxydation des Aldehydes zu Kohlensäure sowohl nach GRAFE's wie nach BAKER's Befunden ausgeschlossen, aber immerhin nur bei Lichtabschluß. Eine Untersuchung nach der Berechtigung einer Übertragung auf die Vorgänge im Hellen führt zur Erkenntnis, daß beide Autoren ein nach meinem Dafürhalten wesentliches Moment bei ihren Betrachtungen übersehen haben, nämlich das Verhalten der Stomata. Schließen sich diese, wie bei der Mehrzahl der Gewächse, so auch bei den benutzten Versuchspflanzen (Phaseolus vulgaris und Brassica alba), bei längerem Verdunkeln und sind sie zugleich die Pforten des Eintrittes in die Pflanze [2]), so ist obige Übertragung unzulässig. Tatsächlich sprechen GRAFE's Angaben für Phaseolus [3]) ziemlich deutlich im angeführten Sinne.

nisse bei längerer Einwirkung (9—10 Stunden) und höheren Gaben. [BENEDICENTI u. DE TONI: Atti R. Ist. Veneto d. Scien. lett. ed Arti 61 II (1901—1902) 239.

[1]) Natürlich nur ein roher Näherungswert aus BAKER's Zahlen von mir berechnet.

[2]) Vgl. WIELER: Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen. Kap. II (S. 27).

[3]) Bei Phaseolus finden sich die Stomata vorwiegend auf der Blattunterseite, das lehrt schon ein von DETMER [kl. Praktikum 3. Auflage (1909) 35] empfohlener Versuch, für welchen diese Pflanze als geeignet zum Nachweise, daß bei Bestreichen der Blattunterseite mit Cacaobutter die Stärkebildung unterbleibe, vorgesehen wird. Was den nächtlichen Verschluß anbelangt, teilt MOLISCH [Z. f. Bot. 4 (1912) 117] für ein Exemplar dessen Eintreten mit, bei einem zweiten wird zur Tages- wie zur Nachtzeit mäßige

Einmal war das erste Anzeichen der Schädigung ein Auftreten brauner Flecken auf der Blattunterseite (Spaltöffnungen Ort der Applikation)[1], zweitens unterblieb die Aldehydaufnahme im Dunkeln, obwohl, wie früher mitgeteilt, aldehydbindende Substanzen in den Blättern anzunehmen sind, auch wurden alsdann höhere Gaben ertragen als im Lichte (Verschluß der Öffnungen). Vielleicht ließe sich sogar die Abnahme der Resistenz, die GRAFE im Sommer bemerkte, auf die gleiche Ursache zurückführen[2]. Namentlich wird aber ein von GRAFE als unerklärt bezeichneter Versuch dieses Forschers aus dem entwickelten Gesichtspunkte leicht verständlich. GRAFE fand, daß etiolierte Keimpflanzen bei einer Aldehydgabe, die im Dunkeln anstandslos ertragen wurde, ins Helle verbracht sehr rasch litten. Man braucht nur im ersteren Falle Verschluß verbunden wohl mit unvollkommener Ausbildung, im zweiten Öffnung der Stomata anzunehmen, um dies Verhalten zu begreifen.

Zu erklären bliebe demnach die, wohlbemerkt nur bei Belichtung zu erkennende, ungleiche Resistenz grüner und etiolierter Keimpflanzen, die GRAFE fand, diese erliegen rascher bzw. bei schwächeren Dosen als jene. Man könnte glauben, hiermit hätte GRAFE, unter Berücksichtigung des oben Gesagten besonders schlagend, die Assimilation des Formaldehydes erwiesen. Ich komme aber zum Schlusse, daß dies nicht der Fall. Die im Verlaufe der Assimilation vorsichgehenden Umsetzungen können sehr wohl Bedingungen schaffen, die eine sonst nicht eintretende Oxydation des Formaldehydes bewirken[3].

Aus alledem ergibt sich, daß trotz der negativen Ergebnisse des Dunkelversuches eine Oxydation des Aldehydes im Hellen während des Ablaufes der Kohlensäureassimilation im Bereich des Möglichen liegt.

Öffnung registriert. Vielleicht dürfte sich eine experimentelle Behandlung empfehlen; die dicht stehenden Haare machten bei etiolierten Keimlingen gelegentliche Versuche unmöglich. (Siehe dazu die Befunde NEGER's [Bot. Ber. 30 (1912) 185] über den Infiltrationswiderstand bei Phaseolus.)

[1]) Dies entspricht den Angaben NEGER's [Bot. Ber. 30 (1912) 189] über die Ausgestaltung der Intercellularen bei Phaseolus.

[2]) Möglicherweise könnten ferner zeitweilige Unterschiede in der Feuchtigkeit der Luft bedingt durch größere Temperaturschwankungen im Sommer einigen Einfluß ausgeübt haben.

[3]) Das Argument GRAFE's, daß nicht chlorophyllhaltige Pflanzenteile und Organismen eine höhere Empfindlichkeit aufweisen als grüne, scheint nicht recht stichhaltig. Nach bei LOEW (Giftwirkungen S. 58) mitgeteilten Arbeiten erliegen Typhusbazillen bei 1 : 20 000 und werden bei 1 : 40 000 geschwächt. TREBOUX, der damit vergleichbare Zahlen hat, findet 1 : 10 000 für Elodea in 24 Stunden tötlich, 1 : 50 000 noch schädigend und erst 1 : 100 000 harmlos. Die Werte sind von der gleichen Größenordnung. Ähnliches gilt für die Beizversuche mit Samen usw. Vgl. auch die S. 140 zitierte Arbeit BASSALIK's Formaldehyd als Nährstoff für eine Bodenbakterie und die an derselben Stelle mitgeteilten Befunde über dessen Verwertung durch tierische Zellen.

Hinwiederum wird man aus der Notwendigkeit der Belichtung keinen bindenden Gegenbeweis gegen die direkte Verwertung des Formaldehydes herleiten können. Denn es wäre zu verstehen, daß diese an Lichtzutritt geknüpft bliebe. Wenn schon mit dem Auftreten des Aldehydes die Reduktionsarbeit vollendet ist, könnte nichtsdestoweniger, wie das früher ausgeführt wurde [1]), für die Pflanze das Licht zum Aufbau von Kohlenhydraten aus diesem Stoffe notwendig sein oder doch denselben derart beschleunigen, daß nur unter dieser Bedingung der Atemverlust überkompensiert würde. Damit wäre allerdings dann die grüne Pflanze für die Verwendung einer für sie als normales Zwischenprodukt angesprochenen Substanz schlechter ausgerüstet als die Tierzelle [2]).

Schließlich führen die Autoren zugunsten der Formaldehydverwertung noch die Tatsache an, daß andere demselben chemisch mehr oder weniger nahestehende Stoffe eine entsprechende Wirkung nicht auszuüben vermochten. In diesem Sinne prüfte GRAFE [3]) Essigsäure, Acetaldehyd und Salicylaldehyd vergebens, BAKER mit gleichem Erfolge ebenfalls Acetaldehyd [4]).

[1]) Siehe S. 50.
[2]) Siehe im folgenden S. 140.
[3]) GRAFE: Biochem. Z. 32 (1911) 126.
[4]) BAKER l. c. 424. Ich registriere dies für BAKER nicht ohne Bedenken. Sie führt drei Acetaldehydversuche an:

Nr. I. Der Luftstrom passiert reinen Aldehyd, Gehalt der Luft 51—52 % des Druckes bei 12—13 ° C. T. des Versuchs 8—14 °, Dauer 14 Tage.

Nr. II. Die Luft passiert 10 % wässer. Aldehydlösung. Gehalt der Luft nicht bestimmt. T. 9,3—11 °, Dauer 19 Tage.

Nr. III. Die Luft passiert 40 % Lösung. Gehalt 1,8—4,9 % des Druckes. T. 17,5—23,5 °, Dauer 28 Tage;

mit folgendem Resultat: Verhältnis des Erntetrockengewichts zum Anfangstrockengewicht.

	$+CO_2 - CH_3 \cdot CHO$:	$-CO_2 + CH_3 \cdot CHO$:	$-CO_2 - CH_3 \cdot CHO$:
I.	85,28	86,5	80,83
II.	91,45	74,54	65,53
III. a)	112,4	63,20	65,52
b)	98,95	60,67	—

Von diesen Versuchen wird nur der letzte als entscheidend angesprochen. Nr. I ergab Schädigung und fällt daher mit Recht fort. Nr. II wird verworfen, weil die Aldehydpflanzen die Kotyledonen einen Tag später entfalteten als die Kontrollen und Licht wie Temperatur ungenügend waren. Abgesehen von dieser Verzögerung war eine Schädigung nicht erkennbar. Der höhere Trockensubstanzgehalt der Aldehydpflanzen soll durch diese Verzögerung und Hemmung der Atmung bedingt sein. Dann ist aber Versuch III nicht recht verständlich, denn dort ist die Aldehydkonzentration größer, die Temperatur höher, beides Faktoren, die in der Regel die Giftwirkung steigern. Hemmt der aus 10 % Lösung bei 9,5—11 ° verdunstende Aldehyd die Atmung, so müßte das die aus 40 % bei 17,5—23,5 ° frei werdende Quantität in noch höherem Maße tun.

Wenn ich aus alledem das Fazit ziehe, so ist auch für höhere Pflanzen zu sagen, daß neben der Annahme einer Verwertung des Aldehydes andere Deutungsmöglichkeiten nicht ausgeschlossen erscheinen, daß diesen jedoch ein geringerer Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt als der erstgenannten Vorstellung.

§ 5.

Bedeutend kürzer kann ich mich bei der Besprechung der Versuche mit den übrigen angenommenen Intermediärprodukten fassen, da bezüglich der Beurteilung der Ergebnisse kaum Meinungsverschiedenheiten unter den Pflanzenphysiologen bestehen dürften.

Die Wirkung des Kohlenoxydes wurde schon von DE SAUSSURE [1]) (reines CO) und BOUSSINGAULT [2]) (reines CO und eine Mischung von ca. 3 Teilen CO auf 5 Teile Wasserstoff) untersucht, mit dem Ergebnis, daß eine Verarbeitung nicht stattfinde. Ebensowenig hatten mit korrekterer Methodik STUTZER [3]) (reines CO, CO_2-freie Luft mit 3—4 % CO, CO_2-freie Luft mit 3—4,5 % einer Mischung gleicher Teile CO und H) und JUST [4]) (Bestimmung des Trockengewichtes, CO_2-freie Luft mit $^1/_{20}$ % CO, 1—10 % CO, CO und H) Erfolg. Bei dieser Übereinstimmung mußte es einigermaßen überraschen, als BOTTOMLEY und JACKSON [5]) vor einigen Jahren eine Verwertung des Kohlenoxydes durch die grüne Pflanze erwiesen zu haben glaubten. Es hat aber in der Folge KRASCHENINNIKOFF [6]) die Angaben der Genannten energisch bestritten und auf mehrere Fehler bei ihren Versuchen aufmerksam gemacht, so daß wir bis heute an der Erfahrung festhalten müssen, daß eine Verarbeitung des von außen gebotenen Kohlenoxydes durch die grüne Pflanze in keinem Falle erwiesen ist.

Ist nach dem vor wenig Seiten Ausgeführten für die Verarbeitung des Formaldehydes Lichtmithilfe vielleicht notwendig, obwohl die Reduktionsstufe der Kohlenhydrate vorliegt, so ist in weit höherem Maße bei den Versuchen mit organischen Säuren mit dieser Möglichkeit zu rechnen, da bei diesen die obige Bedingung nicht erfüllt ist.

Bereits in einem früheren Kapitel [7]) wurde auseinandergesetzt, daß

[1]) DE SAUSSURE: Chemische Untersuchungen über die Vegetation 1804. In OSTWALD's Klassikern Bd. 16 (Herausgeber WIELER) II. Teil S. 27.

[2]) BOUSSINGAULT: Agronomie 4 (1868) 299, 300.

[3]) STUTZER: Chem. Ber. 9 (1876) 1570. Landwirtsch. Versuchsstat. 21 (1878) 93.

[4]) JUST: Wollny's Forschungen a. d. Gebiete der Agrikulturphysik 5 (1882) 60.

[5]) BOTTOMLEY u. JACKSON: Proc. R. Soc. 72 B. (1903) 130.

[6]) KRASCHENINNIKOFF: Rev. générale d. Bot. 21 (1909) 177.

[7]) Siehe S. 72 ff.

Carbonsäuren nur insofern als Mittelglieder zwischen Kohlensäure und Zuckern angesehen werden können, als eine Reduktion der Carboxylgruppe angenommen wird. Demgemäß wurden nur solche Reaktionen der Berücksichtigung empfohlen, bei welchen diese erreicht wurde. Diese seinerzeit für chemische Untersuchungen aufgestellte Forderung gilt nicht weniger für das physiologische Experiment. Sowie aber von der Pflanze eine Reduktion der Carboxylgruppe bei Lichtabschluß oder inaktivierten Chloroplasten, um Täuschungen durch totale Oxydation und Verbrauch der dabei gebildeten Kohlensäure zu verhüten, verlangt wird, mutet man ihr zu, diese Energieaufwand erheischende Reduktion unter Inanspruchnahme einer Energiequelle durchzuführen, die dafür unter natürlichen Bedingungen, sofern die Säuren wirklich Assimilationszwischenprodukte, nicht in Betracht kommen wird. Denn es steht der Pflanze unter den geschilderten und für einwandfreies Resultat unerläßlichen Bedingungen lediglich die chemische Energie der gebotenen Säure zur Verfügung, wenn von den bei längerer Versuchsdauer bald erschöpften inneren Reserven abgesehen wird, deren Verwendung zur Assimilation eines Außenstoffes zudem ungewiß erscheinen muß, und die insbesondere bei Versuchen, Stärkebildung in entstärkten also hungernden Organen herbeizuführen, zumeist erschöpft waren.

Eine Reduktion der Carboxylgruppe ist aber bei physiologischen Versuchen mit Säuren, die neben dieser andere Atomgruppen enthalten, nicht mit Sicherheit zu behaupten, da wie in den beiden folgenden Paragraphen dargelegt ist, alsdann immer an eine Abspaltung der Carboxylgruppe und Verwertung des verbleibenden Restes gedacht werden kann [1]). Eindeutige Resultate vermöchten also allein Oxalsäure oder Ameisensäure zu liefern [2]). Doch ergeben sich bei diesen mit dem Gesagten ursächlich verknüpft [3]) neue Schwierigkeiten, bedingt durch

[1]) Vgl. STUTZER: Versuchsstationen 21 (1873) 112; BOKORNY: Biolog. C. B. 27 (1897) 46.

[2]) Selbst Kentonsäuren wie Mesoxalsäure (COOH·CO·COOH) oder Dioxyweinsäure (COOH·CO·CO·COOH bzw. COOH·$C(OH)_2$·$C(OH)_2$·COOH) entsprechen obigen Anforderungen, obwohl sie neben den C—C-Bindungen sämtliche Kohlenstoffvalenzen an Sauerstoff geknüpft enthalten, nicht voll, im Hinblick auf die verhältnismäßig leicht verlaufende Hydrolyse in Kohlensäure und die um ein C-Atom ärmere Aldehydsäure. [COOH·CO·COOH + H_2O = COOH·CHO + H_2CO_3; bei dioxyweinsaurem Salz führt der entsprechende Zerfall durch weitere Wasseraufnahme zu Tatronsäure (CO_2H·CH(OH)·CO_2H).] Bezüglich der Parabansäure verweise ich auf REINKE: Göttinger Untersuchungen 3 S. 45.

[3]) Weil eben die Carboxylgruppe als hoch oxydiert nur geringe Verbrennungswärme aber hohe Bildungswärme besitzt. (Oxalsäure: Verbrennungswärme 60,2 Kal., Bildungswärme 195,3 Kal.; Essigsäure: Verbrennungswärme 209,4 Kal., Bildungswärme 117,6 Kal.) (Diese wie die thermochemischen Angaben der folgenden Anmerkung aus dem Chemikerkalender 1914.)

energetische Beziehungen. Eine beiläufige Rechnung lehrt folgendes: Zur Bildung von einem Molekül Glucose sind energetisch und stofflich zusammengenommen [1]) erforderlich: 11 Moleküle Ameisensäure, 7,74 Moleküle Oxalsäure, 3,25 Essigsäure, 2,03 Weinsäure, 1,14 Citronensäure oder umgerechnet zur Bildung von 180 g Glucose bedarf es jeweils 506 g Ameisensäure, 696,6 g Oxalsäure, 195 g Essigsäure, 304,5 g Weinsäure, 219 g Citronensäure. Entsprechend konzentrierte Lösungen der Säuren wären demnach in gedachter Richtung gleichwertig und im physiologischen Versuch vergleichbar. Die Schwierigkeiten, die sich nun aus der Verwendung in dieser Skala abgestufter Konzentrationen in anderen Richtungen ergeben, brauche ich wohl nicht auszumalen [2]) [3]).

Danach wird es nicht erstaunen, wenn mit Oxalsäure und Ameisensäure keine Erfolge zu verzeichnen waren, doch sind auch die Ergebnisse mit den übrigen Pflanzensäuren ziemlich bescheiden.

Der Vollständigkeit halber seien dieselben kurz referiert.

Ältere Versuche STUTZER's [4]) ergaben für O x a l s ä u r e ein negatives Resultat, die Verwertung war abhängig von vorheriger Oxydation zu Kohlensäure, appliziert wurde durch die Wurzel, was wieder zu einer gewissen Vorsicht mahnt. Für W e i n s ä u r e kam STUTZER zum Schluß, daß Ab-

[1]) Die, natürlich nur sehr grob näherungsweise gültigen, Zahlen wurden wie folgt erhalten. Es wurde die Differenz der Bildungswärmen von einem Molekül Glucose und soviel Molekülen Säure, als zur Lieferung des Glucosekohlenstoffes erforderlich sind, gebildet und berechnet, wieviel Moleküle der gleichen Säure diese Wärmemenge bei totaler Oxydation zu liefern imstande sind. Beide Zahlen der Säuremoleküle addiert ergeben die oben mitgeteilten Werte. Also z. B. Glucose-Bildungswärme 300,4 Kal.; 3 Oxalsäure-Bildungswärme $3 \times 195{,}3$ Kal. $= 585{,}9$. Differenz: 285,5 Kal. $285{,}5 : 60{,}2$ (Verbrennungswärme der Oxalsäure) $= 4{,}74$. Also energetisch notwendig 4,74 Moleküle; stofflich 3 Moleküle zusammen: 7,74 Moleküle Oxalsäure für 1 Molekül Glucose usw. Eine genauere Berechnung hätte die Aufstellung von Reaktionsgleichungen verlangt und in diesen Wasserbildung bzw. Zerlegung zu berücksichtigen gehabt. Für meine Bedürfnisse glaubte ich von derartigen, hypothetischen Formulierungen absehen zu können, da die oben gegebenen Unterschiede bei korrekterer Behandlung nicht verringert sondern erhöht werden. Es kam mir aber in der Hauptsache darauf an, das Bestehen der Differenzen zu erweisen und ihre Größe einigermaßen anschaulich zu machen.

[2]) Man denke an osmotische Einflüsse, Giftwirkung und anderes.

[3]) Damit ist es verständlich, daß gerade die Oxalsäure ganz allgemein als geringwertige Nährsubstanz, auch für niedere Pflanzenformen, sich erwies, wogegen die Fähigkeit dieselbe zu oxydieren weit verbreitet erscheint. [Vgl. WEHMER: Bot. Zeitg. 49 (1891) 233.] Doch fand neuerdings BASSALIK [Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1914) 255] im Bacillus extorquens einen Organismus, der gut mit dieser Säure gedeiht.

Im Tierkörper sind Oxalsäure und Ameisensäure relativ beständig. [PORGES: Ergeb. d. Physiologie 10 (1910) 30 u. 34.]

[4]) STUTZER: Chem. Ber. 9 (1876) 1395 u. Landwirt. Versuchsstationen 21 (1878) 93.

spaltung der Carboxylgruppen und Verarbeitung des Molekülrestes vorliege [1]). SCHMÖGER [2]) glaubt in beiden Fällen an Oxydation durch Bakterien und Assimilation der durch deren Tätigkeit gebildeten Kohlensäure seitens der grünen Pflanze. Ebensowenig ergaben Versuche mit submersen höheren Pflanzen eindeutige, d. h. unter Berücksichtigung der oben entwickelten Gesichtspunkte beweisende Resultate [3]). All dies waren Lichtversuche, im Dunkeln gelang es nicht, in isolierten Blättern durch Zufuhr von wein-, äpfel- oder oxalsauren Salzen Stärkebildung hervorzurufen [4]), auch nicht bei einer Fettpflanze, Bryophyllum [5]). Doch werden gewisse hergehörige Säuren von den Pflanzen zerlegt und das nicht nur von den gleich zu besprechenden Succulenten [6]).

Dies gilt für höhere Pflanzen, bei Algen konnte in der Tat bei Lichtabschluß eine Entwicklung — quantitativ verfolgt durch Trockensubstanzbestimmung — in Nährlösungen beobachtet werden, die organische Säuren als einzige Kohlenstoffquelle enthielten. TREBOUX [7]), dem die diesbezüglichen exakten Versuche zu verdanken sind, fand am besten tauglich Essigsäure [8]), die etwa bei der Hälfte der geprüften Formen Entwicklung erlaubte, wogegen mit milchsaurem Salz nur zwei von vierzig Arten wuchsen und Butter- wie Citronensäure lediglich in Einzelfällen Erfolge gaben. Von Aminosäuren eigneten sich Glycocoll, Alanin, Leucin, Asparagin oder Asparaginsäure für wenige Formen. Durchaus negative Resultate zeitigten Ameisensäure, Propionsäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernstein-, Äpfel- und Weinsäure. Die Liste, die BOKORNY [9]) für die brauchbar be-

---

[1]) STUTZER kommt also zu Ergebnissen, die dem vorn Vorgetragenen entsprechen, daher lehnt er LIEBIG's Hypothese ab.

[2]) SCHMÖGER: Chem. Ber. 12 (1879) 753.

Weitere Kritik von STUTZER's Versuchen bei LAURENT: Bull. Soc. Royal d. Bot. de Belgique 26 I (1887) 243.

[3]) STUTZER: Landwirt. Versuchsstationen 21 (1878) 104.

A. MAYER: Ebenda 338.

HARTLEB: Diss. Erlangen 1895. Vgl. die S. 128 erwähnte Arbeit TREBOUX's.

[4]) A. MEYER, LAURENT, NADSON an den im folgenden (S. 136) angeführten Stellen.

[5]) WARBURG: Tübinger Untersuchungen 2 S. 111.

[6]) WARBURG: Tübinger Untersuchungen 2 (1886—88) 112, 113.

MANGIN: C. R. 109 (1889 II) 716.

Ersterer Blätter auf Lösung schwimmend, letzterer injiziert. WARBURG hat auch mit Oxalsäure Erfolg, MANGIN mit dieser wie mit Ameisensäure keinen.

Vgl. ferner: PURJEWITSCH: Bot. C. B. 58 (1894) 368.

Siehe im folgenden S. 129, woraus hervorgeht, daß diese Zerlegung nicht für Auftreten der Säuren bei der Assimilation beweisend ist.

[7]) TREBOUX: Bot. Ber. 23 (1905) 432.

[8]) Benutzt wurden Salze (K oder NH_4), wie auch sonst in den vorbesprochenen übrigen Versuchen. Ich habe im Text Salz und Säure nicht ausdrücklich unterschieden.

[9]) BOKORNY: an versch. Stellen. Vgl. seine Liste im Biolog. C. B. 17 (1897) 5 (vgl. RICHTER: Ernährung der Algen S. 26).

Für Citronensäure sei noch auf neuere Arbeiten [ZUMSTEIN: Jahrb. f. wiss. Bot. 34 (1900) 149; TERNETZ: ebenda 51 (1912) 435 u. E. PRINGSHEIM: Beiträge zur Biologie d. Pflanzen 12 (1914) 1] aufmerksam gemacht.

fundenen Säuren gibt, ist beträchtlich länger, TREBOUX's Methodik indes zuverlässiger. Doch ist es überflüssig, den Widersprüchen nachzugehen, da auch nach BOKORNY mit Oxalsäure und Ameisensäure kein Erfolg zu verzeichnen war. Nur USHER und PRIESTLEY[1]) geben an, beim Eintauchen von Elodea in 0,02 % Lösung von Ameisensäure Sauerstoffausscheidung beobachtet und Stärkebildung erzielt zu haben. Da die Versuche nur bei Belichtung gelangen, ist die Möglichkeit einer vorausgehenden Oxydation zu Kohlensäure nicht ausgeschlossen[2]). Hierzu wären die Befunde FINCKE's[3]) zu vergleichen, demzufolge Ameisensäure im Pflanzenkörper — unabhängig von Chlorophyllgegenwart oder Belichtung — rasch der Zerstörung anheimfällt.

Man muß also sagen, daß die Ernährungsversuche mit Pflanzensäuren ergebnislos verlaufen sind, daß aber die natürlichen Umsatzbedingungen nicht in einer für bindende Schlüsse ausreichenden Vollständigkeit reproduziert werden konnten oder daß, wenn dies geschah, die Versuche nicht mehr eindeutig blieben.

§ 6.

An dieser Stelle seien die im Stoffwechsel der sogenannten Fettpflanzen (Crassulaceen und anderer) normalerweise auftretenden organischen Säuren[4]), ihre Herkunft und Verbleib kurz besprochen. Zunächst seien die Erfahrungstatsachen rekapituliert.

1. Im Dunkeln (Nachts) nimmt der Gehalt an Säuren bis zu einem bestimmten Grenzwerte zu[5]);

2. Im Lichte (bei Tage), ebenso ohne dies bei erhöhter Temperatur nimmt derselbe, unter Umständen bis zum völligen Verschwinden, ab. Dieser Vorgang vollzieht sich in ersterem Falle (hell) unter Sauerstoffabgabe, in letzterem (dunkel bei erhöhter Temperatur) unter Ausscheidung von Kohlensäure.

Daraus ergibt sich zunächst die Unabhängigkeit der Säure-

[1]) USHER u. PRIESTLEY: Proc. Royal. Soc. 78 B. (1906) 322.

[2]) An diese glaubt auch EWART: Proc. Royal. Soc. 80 B. (1908) 33. Negative Befunde mit Ameisensäure: BOKORNY an der angeführten Stelle S. 12 und TREBOUX l. c.
Zur Sauerstoffausscheidung, die auch STUTZER und A. MAYER untersuchten, ist überdies eine Arbeit TREBOUX's nachzusehen, nach welcher Zusatz von Säuren (auch anorganischen) den Blasenstrom bei Elodea stark beschleunigt. (Wirkung der H-Ionen.) Flora 92 (1903) 65; vgl. SCHROEDER: ebend. 99 (1909) 168.

[3]) Z. f. Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln usw. 27 (1914) 10 insbes. 16.

[4]) Dieser Ausdruck ist der Kürze halber gebraucht, zumeist handelt es sich um Äpfelsäure. Über deren Spaltung siehe A. MAYER: Versuchsstationen 51 (1907) 336 zitiert nach EULER II/III. 180. Vgl. ferner die Angaben des gleichen Autors: Versuchsstationen 21 (1878) 321 und SPOEHR: Biochem. Z. 57 (1913) 95.

[5]) Um bei langdauerndem Verdunkeln wieder abzunehmen.

bildung von der Assimilation und die Gründe für die Annahme einer oxydativen oder jedenfalls nicht reduktiven Entstehung derselben[1].

Bezüglich des Säurerückganges läßt sich die herrschende Meinung dahin resumieren[2], daß die in der Pflanze wahrscheinlich dauernd verlaufende weitere Oxydation der Säuren bei Abwesenheit von Licht und niederer Temperatur hinter der Bildung zurückbleibt, durch Beleuchtung oder Temperatursteigerung hingegen bis zum Überwiegen des Zerfalles über die Neubildung beschleunigt wird. Daraus resultieren Säuerung und Entsäuerung bei dem beschriebenen Wechsel der Außenbedingungen. Die bei der Oxydation entstehende Kohlensäure wird nur im Dunkeln als solche abgegeben, im Hellen in üblicher Weise unter Freiwerden von Sauerstoff assimiliert. Das Licht spielt demnach eine zwiefache Rolle, indem es einmal wie erhöhte Temperatur den Säurezerfall fördert[3], andererseits die Assimilation der bei diesem auftretenden Kohlensäure bewirkt. Im Dunkeln ist der Säureabfall an die Gegenwart von Sauerstoff geknüpft oder hält sich ohne diesen in höchst bescheidenen Grenzen.

Mehrfach wurde der Gedanke erwogen, daß die Säureabnahme durch eine nur partielle Oxydation zustande komme, wobei neben Kohlendioxyd Kohlenhydrat entstehe[4].

Dieser Vorgang würde chemisch besonders im Hinblick auf die als notwendig erkannte Gegenwart von Sauerstoff durch die früher besprochenen[5] Reaktionen verständlich, bei welchen die Säure als solche verschwindet, indem durch Abspaltung der Carboxylgruppe Kohlensäure frei wird, und als Rest des Moleküls eine Substanz (z. B. Glycolaldehyd) verbleibt, die sich zur Zuckersynthese in vitro erwiesenermaßen gut eignet[6]. Ich möchte an ihre Verwirklichung hier, wie bei dem Säurerückgang reifender Früchte glauben[7].

---

[1]) Die übrigens LIEBIG anerkannte. Siehe vorn S. 3.

[2]) Vgl. PFEFFER: Physiologie I 309; EULER: Pflanzenchemie II/III 114, 179.

[3]) Diese direkte Wirkung soll nach anderen fehlen und der beschleunigende Einfluß dem Assimilationssauerstoff zuzuschreiben sein.

[4]) A. MAYER [Versuchsstationen 21 (1878) 317] u. WARBURG [Tübinger Untersuchungen 2 (1884—86) 111] rechnen z. B. mit der Möglichkeit, daß die verschwindende Säure ganz oder teilweise zu Kohlenhydrat werde.

[5]) Siehe S. 72.

[6]) Der Gedanke einer Kohlensäureabspaltung und Verwertung des Molekülrestes zur Synthese ist nicht neu. Er findet sich schon bei STUTZER [Versuchsstationen 21 (1873) 112]. Ferner erwägen denselben A. MAYER (ebenda 330) und WARBURG (Tübinger Untersuchungen 2. 108), lehnen ihn jedoch ab. Für Früchte verdient er nach meiner Meinung unbedingt den Vorzug. Siehe oben S. 132, wo auch einige Andeutungen bezüglich Äpfelsäure. Die von WARBURG an der angezogenen Stelle erwähnten Umsetzungen der Säuren zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit FENTON's Reaktion.

[7]) Siehe im folgenden S. 131.

Eine Stütze für die Auffassung von LIEBIG-BAUR ergibt sich aus diesen Vorstellungen nicht. Die Säuren entstehen durch partielle Oxydation des Zuckermoleküls. Die dabei zu Carboxyl oxydierten Kohlenstoffatome werden bei der Rückbildung des Zuckers als Kohlensäure abgespalten und lediglich die übrigen zur Synthese herangezogen. Damit verläuft diese Regeneration des Zuckers unter Kohlensäureabgabe nicht reduktiv und der Vorgang ist — wie früher dargelegt (S. 73) — nicht geeignet, zwischen Kohlensäure und Zucker zu vermitteln, da, um es nochmals zu sagen, nur bereits reduzierte Kohlenstoffatome zum Aufbau Verwendung finden.

Als Beweismittel für LIEBIG's Hypothese können nach alledem die sogenannten Fettpflanzen nicht gelten [1]).

§ 7.

Prinzipiell stimmen in der gedachten Richtung mit den Fettpflanzen reifende zuckerhaltige Früchte überein. Doch ergeben sie bezüglich zweier Punkte Abweichungen von jenen. Einmal ist die Assimilationstätigkeit der Früchte derart geringfügig, daß dieselben, vom frühesten Stadien abgesehen, in einem Umfange auf Zufuhr seitens der Blätter angewiesen sind, daß demgegenüber der eigene Assimilationsgewinn verschwindend genannt werden kann [2]), wie denn auch volle Reife der Weintraube eintrat, wenn die Blütenstände unmittelbar nach dem Abblühen dauernd dem Lichte entzogen blieben [3]). Zweitens ist eine periodische Säuerung und Entsäuerung nicht festzustellen, sondern der Verlauf der Säurekurve ist unter natürlichen Bedingungen im wesentlichen eine Funktion des Entwicklungszustandes [4]).

---

1) Infolgedessen braucht die mehrfach ausgesprochene Verallgemeinerung dieser Vorgänge nicht weiter diskutiert zu werden.

2) Den Chlorophyllgehalt der Weinbeere geben WILLSTÄTTER u. STOLL [Chem. Ber. 48 II (1915) 1555] zu 1,2 mg auf 100 g halbreife grüne Beeren. 100 g Blätter enthielten (andere Arten, Weinlaub ist nicht darunter) 100 bis 400 mg. 100 g Weinbeeren ergaben in einer Stunde eine Kohlensäurezerlegung von 0,002 g; 100 g Blätter beiläufig 0,5 bis 1 g. Wobei wohlbemerkt die bei der Atmung gebildete Kohlensäure durch einen Parallelversuch ohne Lichtzutritt ausgeschaltet wurde. Es wird nach meiner Berechnung der Assimilationsgewinn den Atmungsverlust nicht kompensiert haben. Selbst bezogen auf gleichen Chlorophyllgehalt ist in diesem Falle die Assimilationstätigkeit gering. (In anderen Fällen, Fruchthäute, größer.) Im Herbste erlischt die Assimilation gänzlich. [Vgl. auch GERBER: Ann. d. scienc. nat. Bot. VIII. 4 (1896) 138.]

Die geringe Eignung als Assimilationsorgan ergibt schon der Bau der Beeren verglichen mit dem der Blätter:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

3) PFEFFER: Physiologie 616.

4) Wenigstens in vorgerückterem Zustande; für jüngere Stadien gibt WARBURG Periodizität an.

Dies vorausgeschickt, muß zugegeben werden, daß der Modus der Säurebildung noch nicht bis ins letzte aufgeklärt erscheint. Vor allem wäre zu entscheiden, ob dieselben rein autochthon in der Frucht gebildet werden oder ganz bzw. zum Teil von den Blättern einwandern [1]). Darüber können nur Versuche entscheiden. Entstehen die Säuren, was ich nicht glaube, in ihrer Gesamtmenge erst innerhalb der Frucht, so kann dies nicht durch Reduktion geschehen, da die Assimilationstätigkeit hierselbst zu schwach ist, um die gefundenen Mengen liefern zu können. Ferner entspricht die Lokalisation der Säuren in der Frucht nicht dieser Annahme. GERBER [2]) gibt z. B. für den Apfel das Verhältnis $\frac{\text{Säuregehalt-Peripherie}}{\text{Säuregehalt-Zentrum}} = \frac{5}{8}$ [3]). Übrigens mag die Entstehung auf sich beruhen, wurde sie doch nie in der Weise als Argument für LIEBIG's Vorstellung benutzt wie das Verschwinden der Säure. Daß dabei Zucker entsteht, halte ich nach GERBER's Untersuchungen zum mindesten für äußerst wahrscheinlich. Doch verläuft der ganze Prozeß nicht reduktiv, sondern oxydativ. Es wird Sauerstoff aufgenommen und nur ein Teil des Säuregehaltes, oder wie man wohl sagen darf, des Säuremoleküls, tritt als Zucker auf.. Lichtzutritt ist für den

		Durchmesser in mm	Cuticuladicke in mm	Spaltöffnungen
Stachelbeere	Frucht	14 × 12 × 17,5	0,005	Nur vereinzelt auf den Adern; Abstand ca. 1,23 mm. Die Mehrzahl unterhalb des Blütenrestes
	Blatt	Dicke: 0,17	Obers. 0,0055 Unters. 0,0013	Obers. vereinzelt Unters. 126 auf den mm²
Johannisbeere	Frucht	7 × 7 × 7	0,005	
	Blatt	Dicke: 0,2	Obers. 0,0044 Unters. 0,0044	Obers. vereinzelt Unters. 150 auf den mm²

(Die Messungen hat Frl. v. PIEVERLING auf meinen Wunsch ausgeführt.)

Bemerkenswert erscheint eine gewisse Chlorophyllanhäufung an der Placenta. (Samen atmen relativ stark. GERBER.)

[1]) Womit der Säurenachweis in Blättern in Zusammenhang zu bringen wäre (siehe vorn S. 99); BRUNNER u. CHUARD geben mit der Fruchtreife Abnahme aber nicht völliges Verschwinden der Säure in den Blättern an [Chem. Ber. 19 I (1886) 597].

[2]) GERBER: Annal. d. scienc. nat. Bot. Ser. VIII. 4 (1896) 1 insbes. 65. (Dieselbe Arbeit als Thèse Paris 1897 erschienen.) Dort auch Literatur; die ältere sehr gut bei WARBURG: Tübing. Untersuchungen 2 (1886—88) 53.

[3]) Eine übereinstimmende Angabe bei KELHOFER [Landw. Jahrb. Schweiz (1908) 745 zit. nach ARMSTRONG: Zuckerarten 153].

Ablauf des Prozesses nicht erforderlich [1]) und ein chlorophyllfreier Organismus (Schimmelpilz) war in GERBER's Versuchen bei entsprechender Ernährung befähigt, das gleiche zu vollbringen.

Für den Mechanismus des Säureschwundes würde man wiederum an eine Abspaltung von Carboxylgruppen und eine Synthese des Zuckers aus dem Molekülrest zu denken haben, eine Erklärung, die mit den Beobachtungstatsachen nach meiner Meinung hinlänglich harmoniert [2]).

Daß der Atmungskoëffizient, zumal in den eindeutigen Versuchen GERBER's mit Sterigmatocystis nigra (Aspergillus niger) mit Weinsäure als alleiniger Kohlenstoffquelle nicht den Wert erreicht, den glatte Carboxylabspaltung und Zuckeraufbau aus dem Molekülrest erheischt, sondern darunter bleibt [3]), daß also verhältnismäßig mehr Sauerstoff aufgenommen wird als auf

[1]) Allzu tief will ich mich an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten einlassen. GERBER benutzt zu seiner Beweisführung vorwiegend den Atmungskoëffizienten verbunden mit einer Kontrolle des Säure- und Kohlenhydratgehaltes. Bei höherer Temperatur schwindet Säure und der Atmungskoëffizient ist > 1; bei niederer Temperatur unterbleibt der Säurerückgang, der Atmungskoëffizient ist < 1.

[2]) So auch mit der Tatsache, daß nach GERBER (l. c. 153) der Säurerückgang an Sauerstoffzutritt geknüpft ist. Denn die Spaltung der Weinsäure nach FENTON verlangt Sauerstoffaufnahme (ein Atom auf ein Molekül Säure) und Äpfelsäure wie Citronensäure mit ihrem nach Abspaltung der Carboxylgruppen verbleibenden relativ sauerstoffärmeren Rest werden dies in noch höherem Maße tun.

Eine entsprechende Spaltung, die zu einem gleich gut zur Zuckersynthese tauglichen Rest führt wie die FENTON'sche der Weinsäure, ist mir für die beiden anderen genannten Säuren nicht bekannt. Doch ergeben die Zerlegungen der Oxysäuren verschiedene Möglichkeiten. Aus NEUBERG's Arbeiten ließe sich z. B. für Äpfelsäure der folgende Weg konstruieren: Äpfelsäure liefert mit Uransalz in der Sonne (kleine Mengen) Oxybrenztraubensäure [Biochem. Z. 13 (1908) 308]. Letztere kann dann, wie S. 73 formuliert, in Kohlendioxyd und Glycolaldehyd zerlegt werden. Die Notwendigkeit freien Sauerstoffs dürfte auch bei dieser Reaktion (erste Phase) hervortreten.

Nach SPOEHR [Biochem. Z. 57 (1913) 95] führt Photolyse der Äpfelsäure, die an Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist und durch unorganische Salze des Opuntia-Preßsaftes stark beschleunigt wird, zu einer größeren Anzahl von Stoffen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Glycolsäure und Oxalsäure). Wobei überdies angenommen wird, daß andere Zwischenprodukte weiterem Zerfall unterlagen. Vgl. ferner die Angaben von PORGES: Ergeb. d. Physiologie 10 (1910) 1 insbes. 45 über das Schicksal von Fettsäuren im Tierkörper.

[3]) GERBER erhielt bei Weinsäureernährung etwa 2,5; obige Formulierung verlangte den Wert 4. PURJEWITSCH findet nur 1,62 und hält GERBER's wie DIAKONOW's entsprechende Zahl für zu hoch und bedingt durch Sauerstoffmangel im abgeschlossenen Raum.

GERBER's Formeln (l. c. 161) zerlegen die Reaktion nicht in der Weise, wie ich das getan habe, sondern drücken einen Mittelwert zwischen vollständiger Verbrennung (II) der Säure und ihrer ohne Sauerstoffzutritt verlaufenden (empirisch geschriebenen) Gärung (I) aus:

dieser Basis zu erwarten wäre, ist leicht zu erklären. Es wird die durch diese Zerlegung gelieferte Energie für das Lebensgetriebe des Pilzes nicht ausreichen [1]), so daß überdies vom Molekülrest gleich oder nach vorheriger Umwandlung ein Teil der Oxydation durch freien Sauerstoff anheimfällt, womit die Verringerung des Atmungsquotienten verständlich wird.

So führt denn auch diese Betrachtung zum Schlusse, daß die Umsetzungen beim Säureschwund reifender Zuckerfrüchte ebensowenig wie das Verhalten der Fettpflanzen als Beweismittel für LIEBIG's Ideen angesehen werden können. Denn daß die Zuckerbildung unter Carboxylabspaltung, wenn vorher die Säure nicht reduktiv aus Kohlensäure gebildet wird, hier nicht beigezogen werden kann, wurde genugsam hervorgehoben.

Doch glaube ich nicht, daß mit vorstehenden Betrachtungen die Vorgänge in zuckerhaltigen Früchten restlos erklärt sind, man wird nicht umhin können das regulatorische Eingreifen des Protoplasten anzunehmen und ökologische Gesichtspunkte beizuziehen. Denn wenn GERBER erkannte, daß der Säureschwund abhängig ist von der Temperatur und feststellte, daß Weinsäure und Citronensäure höhere Wärmegrade erfordern als Äpfelsäure, so braucht der Säurerückgang unter natürlichen Verhältnissen nicht mit den Perioden größter Hitze zusammenzufallen, wenngleich allzu kühle Witterung volles Ausreifen unmöglich macht. Man wird, wie das schon oben angedeutet wurde, einen Einfluß des Entwicklungszustandes nicht verkennen können. CZAPEK [2]) denkt sich diesen derart, daß mit Herannahen der Reife die Atmung, die zur Säurebildung führt, derart zurückgehe, daß der Zerfall von Säure die Neubildung übertreffe. Zwar ließe sich damit die Beobachtung GERBER's, daß erhöhte Temperatur Sauerstoffkonsum und Kohlensäureproduktion, diese, sofern noch Säure vorhanden, mehr als jene, steigert und trotzdem, es müßte dann erst recht Sauerstoffmangel im Fruchtinneren herrschen, Säurerückgang bewirkt, an Hand der oben entwickelten Vorstellung über den Mechanismus der Säurespaltung in Einklang bringen, aber doch nur unter der Voraussetzung, daß die Säuren durchaus autochthon in der Frucht entstehen.

Man wird um dieser wie anderer hier nicht zu entwickelnder Schwierigkeiten halber nicht übersehen dürfen, daß die Säuren im regulatorisch gelenkten Stoffwechsel der Pflanze zu ganz bestimmten Aufgaben erzeugt werden. Dieses Einführen ökologischer Momente erscheint um so mehr gerechtfertigt, als das Substanzopfer, welches bei zuckerhaltigen Früchten dem Zwecke der

$$
\begin{array}{lll}
12\,C_4H_6O_6 & = 5\,C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 18\,CO_2 & \text{(I)} \\
8\,C_4H_6O_6 + 20\,O_2 = & \phantom{5\,C_6H_{12}O_6 +} 24\,H_2O + 32\,CO_2 & \text{(II)} \\
\hline
20\,C_4H_6O_6 + 20\,O_2 & = 5\,C_6H_{12}O_6 + 30\,H_2O + 50\,CO_2. &
\end{array}
$$

Wobei die Proportionen derart gewählt sind, daß der gefundene Quotient 2,5 herauskommt. Es verlangte also die durch Gleichung (I) ausgedrückte, bisher unbekannte Gärung die Reduktion von Carboxyl. Warum dieselbe bei Abwesenheit von Sauerstoff ausbleiben sollte, ist nicht recht ersichtlich. Ähnlich hat schon vor Jahren MERCADANTE [Chem. Ber. 8 (1875) 822] formuliert. Kritik bei WARBURG: Tübinger Untersuchungen II, 59.

[1]) Wenn anders überhaupt solche dabei für den Pilz verfügbar wird.

[2]) CZAPEK: Biochemie II, 448 bei Besprechung von WARBURG's Arbeit.

Sicherstellung der Samenverbreitung gebracht wird, ohne diese schlechterdings unverständlich bleibt. Wie aber Zuckergehalt und lebhafte Färbung nach Eintritt der Samenreife Anlockungsmittel, so ist der prämature Säuregehalt ein Abschreckungsmittel, durch das vorzeitigem Konsum, der das Opfer vergeblich machte, vorgebeugt werden soll [1]). Ist diese Aufgabe erfüllt, so muß nach dieser Auffassung der Säuregehalt zurückgehen. Eine Stütze für diese Annahme gewähren die chemischen Vorgänge in solchen Zuckerspeichern, die, als nicht für späteren Tierkonsum bestimmt, Angriffen weniger ausgesetzt sein werden als gerade unreife Früchte. Dort ist wie z. B. bei der Zuckerrübe, bei der abgesehen von der schwachen Assimilation der Früchte ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei diesen (unvollkommene Durchlüftung und Wachstum), eine ausgesprochene Säurestufe nicht anzutreffen [2]). Damit werden die Fruchtsäuren lediglich zu bestimmten Zwecken ausgebildete Produkte des Organismus, vergleichbar unter anderem den Farbstoffen der Blüten. Hier wie dort sind Körper ökologisch bedeutungsvoll, die auch sonst dem pflanzlichen Chemismus nicht fremd. Auf Grund dieser Erwägungen scheint auch der Gedanke eines teilweisen Einwanderns der Säuren von den Blättern her nicht mehr so gesucht wie vielleicht auf den ersten Anblick [3]).

§ 8.

Inwiefern spricht nun die assimilatorische Verwertung des Formaldehydes, die ungeachtet der mannigfachen vorstehend vorgetragenen Bedenken als gegeben angesehen werden soll, zugunsten der BAEYER'schen Hypothese, d. h. für die Annahme, daß der Aldehyd natürliches Assimilationszwischenprodukt?

Dazu ist zunächst festzustellen, welche organischen Verbindungen

[1]) Vgl. KERNER: Pflanzenleben II (1881) 440.

[2]) Doch will ich auf eine Arbeit LIPPMANN's [Chem. Ber. 24 (1891) 3299] hinweisen, derzufolge in den Kalkniederschlägen der Verdampfapparate von Zuckerfabriken verschiedene organische Säuren (Äpfelsäure, Weinsäure und andere) vorkommen, wobei bemerkt wird, daß diese Niederschläge besonders zu Anfang der Campagne und bei Verarbeitung unreifer Rüben sich auszuscheiden pflegen. Vielleicht läßt sich dann obige Behauptung, die sich für Zuckerrohr und Rübe schon bei MULDER finden soll, nicht aufrecht erhalten.

[3]) Eine bezügliche Untersuchung des Säuregehaltes der Blätter könnte wohl Aufschluß geben. Die S. 131 Anmerk. 1 erwähnte Angabe von BRUNNER u. CHUARD ist zu kurz, um verwertet werden zu können.

Zusatz bei Korrektur: Eine Wanderung in Blättern erzeugter Säuren in die Stiele hat in einer dieser Tage erschienenen Abhandlung STEINMANN für Rheum festgestellt. Seine Angaben konnten im übrigen nicht mehr benutzt werden. Dem vorn (S. 103) Gesagten sei darum an dieser Stelle nachgetragen, daß in diesem Falle Belichtung den Säuregehalt erhöhte. Damit stünde der Rhabarber im Gegensatz zu den Fettpflanzen. In wieweit Verallgemeinerung zulässig, bleibt zu untersuchen. Gerade die Tatsache des Abwanderns läßt es mir wahrscheinlich erscheinen, daß auch hier die Säuren als zu bestimmten Aufgaben erzeugt anzusehen sind. Vielleicht darf man sogar daraus einen indirekten Beweis für meine obigen Vorstellungen herleiten. [STEINMANN: Z. Bot. 9 (1917) 1].

außerdem zur Ernährung der grünen Pflanze — Pilze sollen vorderhand unberücksichtigt bleiben — tauglich sind?

Cyanophyceen, das Hauptmaterial von BOUILHAC's Rohkulturen, seien vorweg genommen im Hinblick auf die Befunde E. PRINGSHEIM's [1]), der als erster wahre, nachgewiesenermaßen bakterienfreie Reinkulturen in Händen hatte. Bei diesen fand er durch Zusatz organischer Stoffe — Säuren, mehrwertige Alkohole (Glycerin, Erythrit, Sorbit, Mannit) und Zuckerarten — wenn überhaupt nur eine recht geringfügige Förderung der Entwicklung. Dieselbe äußerte sich bald bei der einen, bald bei der anderen Art ohne bestimmte Regel. Von Kohlenhydraten abgesehen waren nur Citronensäure, Milchsäure, Sorbit und Mannit wirksam. Der Effekt war in allen Fällen zu schwach, um rein heterotroph eine Entwicklung bei Lichtabschluß zu erlauben. Damit bleiben die Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Bessere Tauglichkeit konnte aber auch BOUILHAC für Formaldehyd nicht beweisen. Nur hat er die Angabe, daß bei seinen Versuchen die Lichtintensität so schwach war, daß bei Fehlen des Aldehydes die Entwicklung ausblieb. Andererseits ist die Zuverlässigkeit der PRINGSHEIM'schen Versuche mit Reinkulturen ganz anders zu bewerten als BOUILHAC's Befunde mit unreinem Material, sodaß man sagen muß, die oben genannten von PRINGSHEIM als fördernd bezeichneten Stoffe eigneten sich zur Ernährung einzelner Cyanophyceenarten wohl nicht schlechter als Formaldehyd.

Zahlreich sind die Mitteilungen über Eignung von Stoffen zur Stärkebildung bei Spirogyra und bei höheren Pflanzen.

Für erstere finde ich positive Angaben [2]), abgesehen von den schon erwähnten stickstofffreien Säuren [3]), für Methylalkohol, Glycol, Phenol, Glycerin, Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, Pepton und Harnstoff. Doch gelten für die Mehrzahl dieser Versuche, vor allem für die bei Belichtung durchgeführten, die früher generell vorgetragenen Bedenken. Auch sind gewisse Widersprüche zu verzeichnen. Beiläufig teilt TREBOUX [4]) mit, daß er bei den von ihm benutzten Grünalgen, Spirogyra ist nicht darunter, mit Methylalkohol wie Phenol keinen

[1]) E. PRINGSHEIM jr.: Beiträge zur Biologie der Pflanzen 12 (1914) 49. Dort weitere Lit.

[2]) LOEW u. BOKORNY: J. prakt. Chem. N. F. 36 (1897) 278.
KLEBS: Tübinger Untersuchungen 2 (1888) 540.
BOKORNY: Bot. Ber. 3 (1888) 118.
Derselbe: Chem. Z. 18 (1894) (zit. nach RICHTER).
HARTLEB: Diss. Erlangen 1893.
Zu vergleichen ferner OLTMANNS: Algen II, 155 und
RICHTER: Ernährung der grünen Algen (1911) 26/27.

[3]) Siehe S. 127.

[4]) TREBOUX: Bot. Ber. 23 (1905) 433.

Erfolg erzielte. Die Schwierigkeiten erhellen aus Untersuchungen von KLEBS [1]), denen zufolge Rohrzucker allein geboten (Zygnema) keine Stärkebildung bewirkte, dagegen war er dazu imstande, wenn gleichzeitig KNOP'sche Nährlösung oder Eisenweinstein gereicht wurde [2]).

Immerhin vermag ich eine Sonderstellung des Formaldehydes für Spirogyra nicht anzuerkennen. Denn nimmt man BOKORNY's diesen betreffende Angaben positiv, so wird man für die Befunde desselben Autors mit anderen Stoffen das gleiche tun müssen oder wenigstens, wenn genügend kritische Versuche nicht vorliegen, anzunehmen haben, daß bei gleich eifrigem Verfolg entsprechende Resultate erhalten worden wären. Außerdem hatte TREBOUX z. B. mit Essigsäure im Dunkeln Erfolg.

Bei höheren Pflanzen wurde in der Regel derart verfahren, daß abgeschnittene Blätter auf einer Lösung des zu untersuchenden Stoffes schwammen oder Sproßstücke mit der Basis in eine solche eintauchten. Mit diesen Methoden wurden als tauglich zur Stärkebildung befunden:

1. Zuckerarten.

Hexosen:	d-Glucose (BÖHM, MEYER, LAURENT, SAPOSCHNIKOFF, NADSON, ACTON, RUHLAND) [3]),
	d-Fructose (M, L, R) [4]),
	Galaktose (M, L, R?) [5]),
	d-Mannose (R?),
	Sorbose (R?),
Methylpentosen:	Rhamnose (R?),
Disaccharide:	Rohrzucker (B, M, L, S, N, A, R, SCHIMPER [6]), WINKLER [7]),

[1]) l. c. 539 u. 544.

[2]) Vgl. im folgenden S. 138.

[3]) BÖHM: Bot. Z. 41 (1883) 33.
A. MEYER: Bot. Z. 44 (1886) 81.
LAURENT: Bull. Soc. R. d. Bot. d. Belgique 26 (1887) 243, abgedruckt: Rec. Inst. Bot. Bruxelles I, 317. Eine vorläufige Notiz über Glycerin Bot. Z. 44 (1886) 151.
SAPOSCHNIKOFF: Bot. Ber. 7 (1889) 258 u. 9 (1891) 293.
NADSON: Referiert Bot. C. B. 42 (1890) 48.
ACTON: Proc. Royal. Soc. 56 (1889).
RUHLAND: Jahrb. wiss. Bot. 50 (1911) 225.

[4]) Die Autoren jeweils mit den Anfangsbuchstaben ihrer Namen in obiger Reihenfolge.

[5]) Das Fragezeichen hinter R (RUHLAND) bedeutet, daß die Stärkebildung auf der Lösung des betreffenden Stoffes so geringfügig war, daß der Autor die Möglichkeit eines Einflusses von Spuren Glucose, die im Präparat vorhanden waren, nicht für ausgeschlossen hält.

[6]) SCHIMPER: Bot. Z. 43 (1885) 758.

[7]) WINKLER: Jahrb. wiss. Bot. 32 (1898) 525.

Maltose (M, L, R),
Milchzucker (L, N),
Trisaccharide: Raffinose (R).

2. Mehrwertige Alkohole.
Glycerin (M, L, N, A, ASSFAHL[1]), R),
Dulcit (Melampyrit) (bei Evonymus und Ligustrum) (M, N),
Mannit (Oleaceae, natürliches Vorkommen) (M, N).

MEYER, LAURENT und NADSON operierten im Dunkeln, ACTON im Hellen bei Kohlensäureausschluß[2]). LAURENT beschränkte sich auf Kartoffeltriebe, RUHLAND auf Zuckerrübe, die übrigen nahmen eine größere Zahl von Species vor.

Sehr groß ist, neben diesen nur mit Vertretern zweier Substanzgruppen erzielten Erfolgen, die Zahl der ungeeignet befundenen Stoffe, besonders bei LAURENT, der eine Liste von über hundert mitteilt, aber auch bei den übrigen. Ich muß dafür auf die Originalarbeiten verweisen und erwähne nur die Fehlschläge mit folgenden Verbindungen: Weinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure (M, L, N), Methylal und Methylalkohol (L), Acroleïn (mit und ohne Ammoniak) (A), Acetaldehyd (A) Aldehydammoniak (A), endlich den Pentosen: Arabinose und Xylose (R).

Über die Tragweite negativer Befunde im allgemeinen habe ich mich bereits früher geäußert — nicht Permeïeren, unpassende Konzentration, ungeeignete Versuchsobjekte können den Mißerfolg verursacht haben[3]). Zu letzterem Punkte finden sich in den meisten der genannten Arbeiten Beispiele über Verwertung eines Stoffes bei einer Species, der bei anderen versagte. Oder mehr, viele eigentlich nahezu sämtliche untersuchten Substanzen bewirkten Stärkebildung nicht bei allen geprüften Arten, sondern nur bei einem größeren oder geringeren Bruchteil derselben[4]). Daneben ist nicht zu übersehen, daß die Arbeitsweise ver-

---

[1]) ASSFAHL: Diss. Erlangen 1893.

[2]) Daher dürften für diesen einige der von KRASCHENINNIKOFF gegen BOTTOMLEY u. JACKSON vorgetragenen Bedenken gleicherweise zutreffen. [Rev. gén. d. Bot. 21 (1909) 177.]

[3]) Siehe vorn S. 104. Ähnliche Gedanken bei vielen der angeführten Autoren. MEYER S. 84, LAURENT: Recueil S. 399 usw.

[4]) So stelle ich aus NADSON folgende Tabelle zusammen:

	Zahl d. geprüften Spezies:	davon ergaben positive Resultate:	
Rohrzucker	27	25	negat.: Allium u. Elodea.
d-Glucose	22	21	Elodea.
Milchzucker	11	7	
Glycerin	26	16	
Dextrin	8	6	
Mannit	13	3	

A. MEYER hatte mit Glycerin guten Erfolg bei Cacalia suavolens, mäßigen

glichen mit der auf die Versuche mit Formaldehyd verwandten Mühe summarisch genannt werden muß. Eine oder einige wenige Konzentrationen wurden verhältnismäßig kurze Zeit geprüft. Ich will damit die gedachten Arbeiten nicht abfällig kritisieren, wenn caeteris paribus ein Stoff wirkt, ein anderer nicht, wird man daraus seine Folgerungen ziehen dürfen. Sollen aber, wie das hier geschieht, diese Versuche zu denen mit Formaldehyd in Parallele gesetzt werden, so muß man, da eben die Voraussetzung des Caeteris paribus fehlt, auf die Unterschiede in der Methodik Rücksicht nehmen. Zur Illustration mögen Methylal und Methylalkohol dienen. Ihre Verwertung wird von Bokorny wie Bouilhac behauptet, wogegen Laurent und Treboux dieselben unbrauchbar fanden [1]). Hinzu kommt, daß in den Arbeiten von Böhm, Meyer usw. als Kriterium für die Verarbeitung fast durchweg das Auftreten von Stärke figuriert [2]). Da nun die Stärkebildung durch gewisse die Hydrolyse begünstigende Stoffe hintangehalten wird [3]), so wäre unter Umständen ihr Ausbleiben kein Beweis gegen die Verwertung und es könnte sehr wohl Zucker aus dem gebotenen Körper entstanden sein. Gerade für Formaldehyd trifft möglicherweise diese Annahme zu.

Man wird also wohl mit gutem Recht sagen dürfen, daß die erfolgreich geprüften Stoffe zur Stärkebildung weit besser tauglich waren als Formaldehyd, daß unter den unbrauchbar genannten sich wahrscheinlich solche befinden, die mit diesem auf eine Linie zu stellen sind, wenn nur einmal mit der gleichen Zähigkeit der Nachweis angestrebt wird wie beim Ameisenaldehyd. Der erste Teil vorstehenden Satzes erfährt eine gewisse Einschränkung dadurch, daß vielfach verhältnismäßig harmlose Substanzen in Betracht kamen, die in weit stärkeren Konzentrationen appliziert werden konnten als Formaldehyd. Doch ist dabei wieder zu berücksichtigen, daß die Giftigkeit des Formaldehydes, wie selbst die eifrigsten Anhänger der Baeyer'schen Hypothese zugestehen, seine Anhäufung in der Pflanze ausschließt. Es wird also jede Spur desselben sofort dem Verbrauch unterliegen und nicht erst eine bestimmte höhere Grenzkonzentration erreicht werden müssen. Danach wird man also, wenn überhaupt eine Wirkung zu erzielen ist, diese auch von einer verdünnten Lösung erwarten dürfen, vorausgesetzt, daß absolute Quantitäten

---

bei Dahlia variabilis und Beta vulg.; ebenso Ruhland mit Zuckerrübe. Mannit und Dulcit wirkten (A. Meyer) nur bei Pflanzen, in denen sie natürlich vorkommen. Danach wird es verständlich, daß Ruhland mit diesen beiden Stoffen wie mit Erythrit bei der Zuckerrübe sich vergebens bemühte.

1) Eignung von Methylalkohol als Nährstoff für Allium gibt Sawa an [Chem. C. B. 73 (1902 II) 1419]. Über die Methodik enthält das Referat keine Angaben.

2) Nur Meyer (für Glycerin) u. Saposchnikoff (für Rohrzucker) machen quantitative Angaben.

3) Grafe: Bot. Ber. 29 (1911) 24 und Grafe mit Richter in der S. 118 angef. Arbeit.

in einem Ausmaße geboten werden, daß selbst im Falle eines Verbrauches der Gehalt nicht allzu stark sinkt. Mit diesen Kautelen arbeitete TREBOUX, indem er 0,02 g Elodea in 3 l. 0,0005 bis 0,001 % Aldehyd Lösung einbrachte und diese wiederholt erneuerte [1]). Wie bereits mehrfach ausgeführt ohne Erfolg [2]).

Natürlich darf die Kehrseite nicht übersehen werden. Die gegen die positiven Angaben mit Formaldehyd vorgebrachten Bedenken gelten sinngemäß zum Teil auch hier. Doch mit der Einschränkung, daß diesmal zumeist Dunkelversuche vorliegen, daß bei den brauchbaren Substanzen keine ausgesprochenen Gifte oder Narkotica sich befinden, sondern daß es sich zumeist um Körper handelt, deren Auftreten im normalen Chemismus der Zelle nicht zweifelhaft sein kann. Das gilt für Zucker, nicht minder aber für Glycerin, das bei Aufbau wie Zerlegung der Fette erscheinen muß. Höchstens könnte dem Gedanken BÖHM's — Stärkebildung bei Wasserentzug infolge erhöhter Außenkonzentration — bei den mitunter verwandten starken Dosen eine gewisse Bedeutung zukommen. Persönlich glaube ich nicht daran, zumal die stärkefreien Zellen ausgesprochene Hungererscheinungen zeigen mußten, also im Zuckergehalt beträchtlich unter die Grenzkonzentration gesunken waren. Auch fiel es ersichtlich BÖHM nicht ganz leicht, eine Pflanze zu finden, die die berührte Erscheinung klar erkennen ließ.

Es wäre nunmehr die Frage zu entscheiden, ergibt sich aus der Verwertung des Formaldehydes durch die grüne Pflanze eine Sonderstellung für diesen Stoff? Zuverlässig konnten Zuckerarten, diesen sehr nahestehende sechswertige Alkohole und Glycerin verarbeitet werden, wozu für niedere Algen einige Carbonsäuren kämen. Die Zuckerarten können für die weiteren Betrachtungen ausscheiden, da unter der wohlbegründeten Voraussetzung, daß sie im Assimilationsprozeß entstehen und weiterhin von der Pflanze nutzbar gemacht werden, gerade der Weg oder die Wege zu ihrer Bildung gesucht werden. Auch von den Hexiten (Mannit und Dulcit) will ich absehen, weil ihre Verwendung nur in Einzelfällen bewiesen wurde und sie überdies den Zuckern recht nahestehende Reduktionsprodukte derselben sind. Ebenso mögen endlich die Säuren vorläufig ausgeschaltet sein im Hinblick darauf, daß sie nur bei niederen Algen Erfolge gaben. Danach teilte der Formaldehyd seine Verwendungsfähigkeit zunächst nur mit Glycerin, das ihm darin aber wohl überlegen ist. Doch muß hier abermals darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Prüfung anderer Stoffe lange nicht mit der

---

1) Die Haltbarkeit der Lösung wurde gleichfalls, durch physiologische Prüfung, erwiesen.

2) Die dagegen wiederum anzuführende Eventualität zu langsamen Nachschubes, bedingt durch zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit, scheint mir nicht in Betracht zu kommen.

Ausdauer, um nicht zu sagen Hartnäckigkeit, erfolgte wie die des Formaldehydes. Wurde sonsthin mit denselben Methoden vorgegangen wie bei diesem, so ergaben sich auch gelegentlich Erfolge wie z. B. bei BOKORNY [1]) mit Methylalkohol und Glycol. Man wird bei dieser Sachlage nicht mehr sagen können, als der Formaldehyd eignet sich wie einige andere einfache Stoffe zur Verwertung (Zuckerbildung) durch den Organismus.

In dieser Auffassung bestärken mich Versuche mit Tierorganen (Leber), in welchen der Formaldehyd aber ebenso Glycerin, Glycolaldehyd, Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Milchsäure, Glycerinsäure zur Kohlenhydratbildung nutzbar gemacht werden konnten [2]). Da außerdem Gedeihen von Pilzen mit Methylal oder Oxymethylen [3]) und von einem Bakterium mit Formaldehyd [4]) beobachtet wurde, ist damit zugleich dargetan, daß die Verwendungsfähigkeit des Formaldehydes keineswegs auf chlorophyllführende Organe oder Organismen beschränkt ist.

Damit ist die Linie gegeben, auf Grund deren die Folgerungen aus den physiologischen Versuchen zu präzisieren sind. Ein deutlicher Beweis, wie ihn etwa eine Spezifität des Formaldehydes verbunden mit einer Beschränkung seiner Tauglichkeit auf chlorophyllhaltige Pflanzen hätte liefern können, hat sich nicht ergeben. Wohl aber hat sich gezeigt, daß der Formaldehyd wie im Reagensglase so auch im lebenden Organismus ein brauchbares Rohmaterial für die Zuckersynthese darstellt.

---

[1]) BOKORNY: Habilitationsschrift; Centralblatt für Bakteriologie II. Abteilung 30 (1911) 53; Biochem. Z. 36 (1911) 92 und 71 (1915) 330. Siehe auch die S. 138 Anmerk. 1 angeführte Angabe von SAWA.

[2]) GRUBE [Pflüger's Archiv 121 (1908) 636] gibt an, daß die überlebende Leber der europäischen Landschildkröte nach Durchströmung mit sehr verdünnter Formaldehydlösung vermehrten Glycogengehalt aufweise. In gleichem Sinne wirkten: d-Glucose, d-Fructose, Galaktose und Glycerin; untauglich waren: Michzucker, Rohrzucker, Arabinose, Kaseïn, Glycocoll, Alanin und Leucin, ebenso Narkotica: Phenol, Sublimat, Silbernitrat, Essigsäure, Kalilauge, kohlensaures Ammon [GRUBE: Pflüger's Archiv 118 (1907) 1 u. 126 (1908) 585]. Weitere positive Angaben (Glycogen- bzw. Zuckerbildung) finde ich für: Milchsäure, Glycerinsäure, Glycolaldehyd, Glycolaldehyddicarbonsäure [PARNAS u. BAER: Biochem. Z. 41 (1912) 386], Dioxyaceton (zu Glucose), d, l-Glycerinaldehyd (zum Teil zu Sorbose) und schwächer Glycerin [EMDEN, SCHMITZ u. WITTENBERG: Z. physiolog. Chem. 88 (1913) 210, zit. nach Chem. C. B. 1914 I 559]. BARRENSCHEEN [Biochem. Z. 58 (1913) 277, zit. nach Chem. C. B. 1914 I 903] gibt gleichfalls Milchsäure, Glycerinsäure, Glycolaldehyd und Glycerinaldehyd als verwendbar an. Erfolglos wurden geprüft: Hydracrylsäure, α-Oxybuttersäure, Glycolsäure, α, β-Dioxybuttersäure, Glyoxylsäure und Brenztraubensäure (PARNAS u. BAER).

[3]) REINKE: Göttinger Untersuchungen 3 (1883) 33, 34.

[4]) BASSALIK: Jahrb. f. wiss. Bot. 53 (1914) 255.

Will man daraus einen Wahrscheinlichkeitsbeweis zugunsten seines Auftretens im Assimilationsprozeß herleiten, so wird man dagegen nichts einwenden können. Tatsächlich haben mehrere der interessierten Forscher in dieser korrekten Fassung ihren Schluß gezogen. In Verbindung mit anderen Argumenten besitzt denn auch dieses seine Bedeutung. Hingegen muß an dieser Stelle nachdrücklich gegen eine Schlußweise Stellung genommen werden, welche bei den geschilderten doch auf alle Fälle mehrdeutigen Resultaten mit den physiologischen Befunden den definitiven Beweis für die Formaldehydhypothese erbracht zu haben glaubt. Denn man könnte auch sagen, die Erfahrung, daß selbst nicht chlorophyllführende Organe (Tierleber), die unter natürlichen Bedingungen wohl nicht mit Formaldehyd in Berührung kommen, diesen verwerten können, flößt Bedenken gegen die Beweiskraft der Versuche ein, die seine Verarbeitung durch die grüne Pflanze zur Stützung der Baeyer'schen Hypothese studieren.

Aber selbst für diese zurückhaltende Formulierung möchte ich nicht unterlassen, nochmals darauf hinzuweisen, daß die assimilatorische Verwertung des Formaldehydes gerade seitens der grünen Pflanzen aus Versuchen gefolgert wurde, die diese wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ergaben, aber immerhin andere Deutungsmöglichkeiten zuließen. Auch bleiben gelegentliche Widersprüche aufzuklären. Besonders macht mich immer wieder die Angabe Treboux's bedenklich, daß Formaldehydgaben, die bei Gegenwart von Kohlensäure und Zutritt von Licht Stärkebildung nicht hinderten, völlig wirkungslos blieben. Andererseits verraten die mir allerdings nur aus einem Referat bekannten Tabellen Nadson's vielleicht eine gewisse Untauglichkeit von Elodea zu Versuchen über organische Ernährung, waren doch bei dieser Pflanze selbst Rohrzucker und Glucose nicht vermögend, Stärkebildung hervorzurufen.

Mit dieser Auffassung von der, ich wiederhole trotz aller Mühe und Sorgfalt, gewissen Unzulänglichkeit der Resultate stehe ich nicht allein, das wird wohl am besten durch die Tatsache illustriert, daß immer wieder einschlägige Arbeiten erscheinen, sei es von schon interessierten Forschern, sei es von Neulingen auf diesem Gebiete.

Für die Pflanzensäuren liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als zugunsten ihres Auftretens als Intermediärprodukte der Assimilation jederzeit in erster Linie physiologische Gründe vorgebracht wurden [1]). Diese, sie bezogen sich auf das Verhalten reifender Früchte, haben einer Prüfung insofern nicht standgehalten, als gezeigt werden konnte, daß anders gerichtete Erklärungen mit den gesicherten physiologischen Befunden besser harmonieren. Ebensowenig ergaben die Ernäh-

[1]) Vgl. aber die S. 134 Anmerk. 3 nachgetragene Abhandlung Steinmann's.

rungsversuche, die übrigens überhaupt nur bei einigen niederen Algen erfolgreich verliefen, begründeten Anhalt für LIEBIG's Anschauung [1]).

Da die spezielleren Ausgestaltungen der beiden eben besprochenen Hypothesen ebenso wie weitere abweichende Gedankengänge zumeist einer experimentellen physiologischen Prüfung unzugänglich waren, brauche ich hier nur noch darauf hinzuweisen, daß Kohlenoxyd mit oder ohne gleichzeitige Darbietung von Wasserstoff nicht verarbeitet werden konnte.

§ 9. (Anhang.)

Ab und zu wurde bald gegen den einen bald den anderen der angenommenen Intermediärstoffe dessen Eigenschaft als Gift geltend gemacht, und zunächst erscheint dieses Argument nicht ganz unberechtigt, wenn es sich um Stoffe handelt, deren Auftreten lediglich aus theoretischen Gründen angenommen wird. Nichtsdestoweniger wird besagter Grund nicht zur Ablehnung einer oder der anderen der Hypothesen führen, da, wie das in vielen der hergehörigen Publikationen ausgesprochen wurde, sich Einrichtungen ausdenken lassen, welche schädigende Wirkungen verhüten. In diesem Sinne wurden vornehmlich schwache Konzentration, Bindung oder schließlich begrenzte Lokalisation genannt. Tatsächlich zeigten sich z. B. kleine Formaldehyddosen in vielen der vorbesprochenen Versuche harmlos.

Kohlenoxyd wurde für Pflanzen bis vor kurzem als relativ unschädlich angesehen [2]). Neuere Forschung hat das nicht anerkannt und rechnet dieses Gas auch für die Gewächse zu den heftigen Giften [3]). Damit stünde es also mit der Mehrzahl der übrigen besprochenen Zwischenglieder auf einer Linie, denn gerade Oxalsäure und Ameisensäure sollen neben der allgemeinen Säurewirkung besonders nachteilige spezielle Einflüsse erkennen lassen, wofür ich auf LOEW verweise [4]).

[1]) Vielleicht hat ein oder der andere Leser den Eindruck, daß die für Pflanzensäuren einerseits und Aldehyd andererseits gegebenen Darstellungen in einem gewissen Widerspruch stehen. Bei jenen wird eine Verwertung der Spaltprodukte (z. B. Glycolaldehyd) angenommen, bei diesem die neben der Vorstellung einer Verarbeitung sonst möglichen Erklärungen zusammengesucht. Ich möchte demgegenüber auf den leitenden Gesichtspunkt meiner Arbeit hinweisen, der weder in der Entwicklung einer neuen Hypothese noch in der Mitteilung eines persönlichen Standpunktes, sondern in einer Untersuchung des bisher Vorgetragenen im Hinblick auf seine Fundierung und Zuverlässigkeit zu erblicken ist. Da mußten eben alle abweichenden Deutungsmöglichkeiten aufgeführt werden.

[2]) PFEFFER: Physiologie 309. LOEW: Giftwirkungen 103.

[3]) Lit. bei CZAPEK I, 527 u. SEELÄNDER: Beihefte Bot. C. B. 24 I (1909) 357. Siehe auch HEIDER: Bot. C. B. 131 (1916 I) 562.

[4]) Giftwirkungen 32, 33.

Kapitel VI.

Einige Ausblicke.

Entgegen meinem ursprünglichen Plane sehe ich von einer Einzelkritik der verschiedenen Hypothesen ab und entwickle statt dessen einige allgemeine Gesichtspunkte. Daraus in Verbindung mit früher Vorgetragenem wird jeder seine Schlüsse ziehen können.

§ 1.

Was zunächst die äußeren Bedingungen des Umsatzes anbelangt, so sind als Rohstoffe für die Kohlenhydratsynthese in der autotrophen grünen Pflanze für den Kohlenstoff ausschließlich Kohlendioxyd und für Wasserstoff Wasser anzusehen. Alle abweichenden für letzteren zuweilen geäußerten Vermutungen sind als ungeeignet den Assimilationsgewinn quantitativ zu erklären, zu verwerfen [1]).

Ebenso wird der Sauerstoff einem dieser Rohstoffe oder beiden entstammen. Doch ist bei äußerster Objektivität vielleicht für diesen eine gleich kategorische Behauptung unzulässig. Denn auf dem Boden der allerdings recht unwahrscheinlichen Vorstellung MAQUENNE's, Methan sei Intermediärprodukt, könnte man an eine Verwendung freien Sauerstoffs denken. Sieht man davon ab, so lassen mich chemische Gründe glauben, daß eine der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen während des Umsatzes unangetastet bleibt, womit bei der Annahme einer getrennten Verarbeitung von Kohlendioxyd und Wasser der Sauerstoff von jenem herzuleiten wäre. Denkt man an Hydratreduktion, so erübrigt eine Entscheidung.

Neben Stoffzufuhr ist Energieaufnahme unerläßlich im vorliegenden Falle zur Leistung der Reduktionsarbeit. Als Energiequelle fungiert das Licht (strahlende Energie). Darüber, daß dem Lichte diese Rolle als vornehmste zuzuschreiben ist, können Zweifel nicht bestehen, denn es handelt sich um eine gegen die Richtung der chemischen Kräfte verlaufende sogenannte arbeitspeichernde Reaktion [2]). Werden damit Vorstellungen, die im Lichte lediglich einen Katalysator erblicken, hinfällig, so wird doch die Möglichkeit nicht verneint, daß das Licht neben der Energielieferung katalytische Wirksamkeit entfalte. Diese Tat-

[1]) Oder kämen nur als Neben- bzw. Auslösungsreaktionen in Frage. Das gilt auch für Humus und sonstige organische Stoffe, natürlich bei Beschränkung auf obligat Autotrophe. Vgl. im übrigen vorn S. 14.

[2]) Siehe WEIGERT: Die chem. Wirkungen des Lichtes (1911) 6 und 7. NERNST [Theoret. Chem. (1912) 815] nennt sie reversibel; BENRATH (Photochemie S. 217) endoenergetisch, endotherm. Sie seien meist umkehrbar.

sachen sind bei Beurteilung der Seite 81 ff. mitgeteilten Versuche zu berücksichtigen.

Weiterhin erachte ich es als feststehende Tatsache, daß nur die absorbierten Anteile des Sonnenlichtes für die Reduktionsarbeit in Frage kommen können.

Eine Aufnahme von Energie in anderer Form findet nicht oder nur in geringfügigen, quantitativ unzureichenden Beträgen statt. Ob die strahlende Energie unmittelbar oder erst nach Überführung in eine andere Energieform (elektrische Energie) zur Erzeugung chemischer Spannkräfte nutzbar gemacht wird, ist zurzeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Da chemische Umsetzungen verursacht durch Licht bekannt sind, wird man bis auf weiteres die einfachere Annahme einer direkten Wirkung vorziehen [1]).

§ 2.

Sowie man über diese sichergestellten und allseitig anerkannten Grundlagen hinausgeht, betritt man bis zum Auftreten von Zucker oder Stärke das Gebiet der Hypothese. Um diese möglichst allseitig und soweit dies für eine solche überhaupt durchführbar, zuverlässig zu fundieren, müssen die inneren Bedingungen des Umsatzes so scharf, als dies unsere Kenntnisse zulassen, gefaßt und berücksichtigt werden. Es ist darum notwendig, die Konstellationen im Pflanzenkörper zu betrachten. Ich glaube es ist nicht zuviel gesagt, wenn ich behaupte, daß die Vernachlässigung dieses Punktes eine gemeinsame Krankheit fast aller einschlägigen Hypothesen genannt werden muß.

Innerhalb der grünen Pflanze genügt nach der herrschenden Auffassung der Chloroplast allein, das heißt unabhängig von der Mitwirkung demselben nicht angehöriger plasmatischer Teile zur Reduktion wie zur Synthese. Diese Meinung fußt auf der Erfahrung, daß die Sauerstoffentwicklung an die Chloroplasten gebunden ist und daß das greifbare Assimilationsprodukt, die Stärke, lokalisiert in denselben auftritt, in Verbindung mit der Beobachtung, daß an isolierten, belichteten Chloroplasten mittels der ENGELMANN'schen Bakterienmethode ebenso wie mit Hilfe von Leuchtbakterien Sauerstoffentbindung wahrgenommen

[1]) Der hohe Stand der Elektrochemie verglichen mit dem der Photochemie verführt leicht dazu das Eingreifen elektrischer Kräfte anzunehmen. Auch kann nicht übersehen werden, daß elektrochemische Betrachtungsweise sich in den letzten Jahren auf Gebieten fruchtbar erwiesen hat, auf denen dies nicht vorauszusehen war. Ich halte daher ein Eingreifen elektrischer Energie nur für unbewiesen, nicht für ausgeschlossen. Erblickt doch die moderne Chemie in Reduktion und Oxydation einen Wechsel der Ionenladungen [LE BLANC: Lehrbuch d. Elektrochemie (1914) 275].

werden konnte [1]). Im Gegensatz dazu konnten WILLSTÄTTER und STOLL gasanalytisch keine Sauerstoffabgabe isolierter Chloroplasten feststellen [2]). Die nähere Angabe der Versuchsbedingungen steht aus. Daher möchte ich einstweilen annehmen, daß die Tätigkeit für diese wohl zuverlässigere, aber weniger empfindliche Methode nicht ausgiebig genug war [3]). Sicher ist, daß volle Vitalität und Integrität der Zelle nicht notwendige Erfordernisse sind. Worauf die von WILLSTÄTTER und STOLL gefundene schädigende Einwirkung gelinden Druckes [4]) *zurückzuführen ist, bleibt zu* untersuchen [5]).

Von den Bestandteilen der Chloroplasten haben sich die Farbstoffe jederzeit besonderer Beachtung erfreut. Wie mehrfach erwähnt, sind deren wenigstens vier durchgängig anzutreffen: zwei grüne: Chlorophyll a und b und zwei gelbe: Carotin und Xanthophyll [6]). Die chemische Konstitution derselben ist nunmehr ziemlich aufgeklärt; bindende Schlüsse über ihre Rolle bei der Assimilation konnten daraus nicht gezogen werden.

Von diesen Farbstoffen scheinen die Chlorophylle für die Kohlensäureverarbeitung unerläßlich, wenigstens ist bei ihrer Abwesenheit eine nachweisbare Assimilation nicht beobachtet [7]). Auch ergaben

---

[1]) Zu vergleichen sind die älteren Arbeiten von ENGELMANN, ferner EWART (Linnean Soc. 1896 S. 364), KNY [Bot. Ber. 15 (1897) 392] und die Kontroverse zwischen beiden [Bot. C. B. 72 (1897) 289; 73 (1898) 426; 75 (1898) 33]; endlich MOLISCH [Bot. Z. 62 ^{I} (1904) 5; dort weitere Lit.] und WILLSTÄTTER mit STOLL [Chem. Ber. 48 ^{III} (1915) 1540].

[2]) l. c. 1563.

[3]) An die Umkehrung obigen Ausspruches denkt EULER, wenn er meint, daß vielleicht die hoch empfindlichen biologischen Methoden Sauerstoffspuren anzeigen könnten, die anderen Umsetzungen entstammen.

Die im Texte gebrachte Bemerkung über Empfindlichkeit gilt nur für isolierte Chloroplasten, kommen ungefärbte Teile mit in Frage, so wird unter Umständen die gasanalytische Methode mehr leisten können.

[4]) l. c. 1563.

[5]) Die Erfahrung, daß der isolierte Chloroplast nicht dauernd funktionstüchtig bleibt, berührt die gezogenen Folgerungen nicht. Für diese genügt es, daß derselbe getrennt vom Zellplasma noch eine Zeitlang tätig sein kann, also die Umsetzungen ohne dieses „Außen“plasma zu vollziehen vermag.

[6]) Letzteres vielleicht ein Gemenge mehrerer einander sehr ähnlicher Komponenten. (TSWETT zit. nach WILLSTÄTTER und STOLL: Chlorophyll S. 234.)

[7]) Literatur über angebliche Photosynthese ohne Chlorophyll bei CZAPEK: Bot. Ber. 20 (1902) (46) oder TSWETT: ebenda 25 (1907) 138; auch in den Lehr- und Handbüchern.

Nachzutragen wäre, daß JOSOPAIT's oft angeführte Angaben durch SENN [Chromatophoren (1908) 189] berichtigt sind. Zu SENN's eigenen Mitteilungen (am gleichen Orte S. 187) wären die Befunde von IRVING [Ann. of Bot. 24 (1910) 805] und besonders WILLSTÄTTER u. STOLL (Chem. Ber. 48 ^{II} (1915) 1559] zu vergleichen. Nach letzteren soll schon bei einem Chlorophyllgehalt von nur 3—4 % der Norm die Atmungskohlensäure völlig

Versuche von PLESTER [1]) wie WILLSTÄTTER mit STOLL [2]), daß bei gelbblättrigen Varietäten die Menge der in der Zeiteinheit zerlegten Kohlensäure mit Abnahme des Chlorophyllgehaltes zurückgeht, wie folgende Zahlen (nach WILLSTÄTTER und STOLL) lehren:

Sambucus nigra	In 1 Stunde assimil. CO_2:	CP-Gehalt:	Assimilationszahl [3]):
Stammform	0,116 g	18,8 mg	6,2
Var. Aurea	0,078 „	0,65 „	120
„ „	0,070 „	0,60 „	117
„ „	ca. 0,013 „	0,10 „	mindestens 140

Frischgewicht der Blätter jeweils 8 g; Blattflächen annähernd gleich; Trockensubstanz der gelben Varietät etwa um $^1/_4$ geringer (1,5 gegen 2 g). Für den Versuch der letzten Horizontalreihe fehlen diese Angaben.

Ob beide Chlorophylle notwendig sind, kann zurzeit nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. WILLSTÄTTER und STOLL fanden das Verhältnis Chlorophyll a zu CP. b [4]) ziemlich allgemein konstant und unbeeinflußt durch äußere Verhältnisse, sowie durch Assimilationstätigkeit, gleich 3:1. Eine Ausnahme bilden die Phaeophyceen, bei denen fast nur die Komponente a anzutreffen ist, von b nicht mehr als Spuren, höchstens 5 %. Doch wird man daraus die Entbehrlichkeit von CP. b nicht ohne weiteres erschließen dürfen. Bei der verglichen mit Landpflanzen und submersen Phanerogamen schwachen Assimilation der Braunalgen [5]) könnte vielleicht dieser geringe Anteil genügen, außerdem bedingt das den Phaeophyceen eigentümliche sauerstoffreiche Carotinoid Fucoxanthin eine weitere Komplikation [6]).

verbraucht werden. Bei SENN fehlt genauere Mitteilung der Methodik, auch weiß ich nicht, ob ein derartig geringer Chlorophyllgehalt mikroskopisch im gelben Chloroplasten erkennbar ist. Da außerdem die viel zitierte Arbeit von TAMMES [Flora 87 (1900) 205] bezüglich assimilatorischer Wirksamkeit des Carotins keine Experimente bringt, sondern lediglich die weite Verbreitung dieses Farbstoffes erweist, bleiben nur die Befunde von ENGELMANN und von KOHL. Doch scheinen mir einige Versuche des letzteren eine Nachprüfung zu verdienen.

[1]) PLESTER: Beiträge zur Biologie d. Pflanzen 11 (1912) 249.

[2]) WILLSTÄTTER u. STOLL: Chem. Ber. 48 II (1915) 1555. Obige Tabelle ein Auszug aus einer von diesen beiden Forschern gegebenen: l. c. S. 1558.

[3]) Assimilationszahl nach WILLSTÄTTER: $\frac{\text{in 1 Stunde assimil. } CO_2 \text{ (in g)}}{\text{Chlorophyll (in g).}}$

[4]) CP = Chlorophyll (KAYSER: Handbuch der Spektroskopie).

[5]) KNIEP: Internat. Revue d. ges. Hydrobiologie 7 (1914) 34 (Separat-Abzug).

[6]) WILSCHKE [Z. wiss. Mikroskopie 31 (1914) 338] bestreitet das Vorkommen von CP. b bei Braunalgen (und einigen anderen) überhaupt. Auch TSWETT [Bot. Ber. 24 (1906) 235] vermißte die für dieses charakte-

Die gelben Farbstoffe, Carotinoide, sind wie erwähnt, für sich allein, das heißt ohne Chlorophyll, zur Kohlensäureassimilation nicht befähigt. Einige Autoren sind daher geneigt, sie für diesen Prozeß überhaupt für entbehrlich zu halten oder doch ihre direkte Beteiligung bei der Assimilation abzustreiten [1]).

Wie die letzte Spalte der auf voriger Seite mitgeteilten Tabelle (Assimilationszahlen) zeigt, nimmt bei den gelbblättrigen Abarten die Intensität der Kohlensäurezerlegung weit langsamer ab als der Chlorophyllgehalt oder, mit anderen Worten, es wird bei diesen bezogen auf die Gewichtseinheit Chlorophyll bedeutend mehr Kohlensäure verarbeitet als bei normal grünen Formen. Diese relativ bessere Leistung ist indes nicht durch die optischen Eigenschaften der Carotinoide bedingt, da Ausschließen der von diesen absorbierten violetten Strahlen das Ergebnis nicht änderte [2]).

Zur Aufklärung der Bedeutung der verschiedenen Einzelfarbstoffe sind neue Untersuchungen vonnöten. Die Vorbedingung dazu ist durch die Arbeiten von WILLSTÄTTER gegeben, indem diese die Möglichkeit gewähren, die Einzelkomponenten quantitativ zu bestimmen [3]). WILLSTÄTTER und STOLL's [4]) Versuche ergaben für das Verhältnis $\frac{\text{Chlorophylle}}{\text{Carotinoiden}}$ bei Schattenblättern einen höheren Wert als bei Lichtblättern. Das kann zugunsten der von IWANOWSKI [5]) wieder aufgenommenen Schutzfunktion der gelben Pigmente gedeutet werden. Denn die Berechnung beider vorgenannter Autoren, nach welcher die Zunahme des Quotienten durch höheren Chlorophyllgehalt und nicht durch geringeren an Carotinoiden bedingt ist, gilt nur für die Blatttrockensubstanz als Vergleichsbasis. Ob diese die richtige ist, scheint mir fraglich. Nimmt man das Frischgewicht als Maßstab, so kehrt sich die Sachlage um, ebenso gibt Beziehung auf die Blattoberfläche andere Werte, wie WILLSTÄTTER und STOLL selbst bemerken. Unabhängig von der gewählten Vergleichsbasis bleibt das Ergebnis, daß auf einen Teil Carotinoide bei Lichtblättern 3,56, bei Schattenblättern aber 4,68 Teile Chlorophylle kommen (bei der Buche gar 3,45 gegen 6,02, hingegen bei Platane nur 2,83 gegen 3,21 in Parallelversuchen). Für den Gedanken, welcher den Carotinoiden die Aufgabe zuerteilt, die im diffusen Licht in relativ höherem Maße vorhandenen stärker brechbaren Strahlen auszunutzen oder doch deren Ausnutzung zu vermitteln,

ristischen Absorptionsbänder bei Präparaten aus Phaeophyceen. Dagegen soll ein anderes Pigment, Chlorophyll c (Chlorophyllin γ) (TSWETT u. WILSCHKE an den angef. Orten; bei ersterem ältere Liter.: SORBY, REINKE, DRUDE) bei diesen auftreten. WILLSTÄTTER u. PAGE (zit. nach WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll S. 121) erblicken im CP. c ein postmortales Produkt.

1) TSWETT: Z. physikal. Chem. 76 (1911) 416; Bot. Ber. 25 (1907) 138 u. 398.

IWANOWSKI: Bot. Ber. 31 (1913) 613 und 32 (1914) 433.

E. PRINGSHEIM: Bot. Ber. 33 (1915) 379.

An diesen Stellen weitere Gründe für diese Annahme.

2) Kaliumbichromatfilter WILLSTÄTTER u. STOLL: Chem. Ber. 48 II (1915) 1558.

3) Für Vergleichszwecke wird vielfach die spektrophotometrische Methode genügen.

4) WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll S. 111 ff.

5) Bot. Ber. 31 (1913) 613 spez. 614.

ist vorstehendes Resultat jedenfalls nicht günstig. Hingegen scheint es für derartige Erwägungen vielleicht nicht ohne Interesse, daß der Gehalt an Chlorophyll b bezogen auf den von CP. a bei Schattenblättern etwas ansteigt. Da der Ausschlag gering bleibt, hätten Untersuchungen auf breiterer Basis einzusetzen, verbunden mit solchen, welche die Bedeutung des konstanten Vorkommens der Carotinoide in Chloroplasten [1]) zu erforschen suchen.

Über die ungefärbten Bestandteile der Chloroplasten ist chemisch fast nichts Zuverlässiges bekannt. Es dürfte zumeist sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, Bestimmtes über die ursprüngliche Lokalisation von Stoffen, die in kleinen Mengen in Auszügen oder ähnlichen Präparaten enthalten sind, zu erfahren, wenn diese Substanzen der Eigenfarbe ermangeln [2]).

§ 3.

Meinungsverschiedenheiten bestehen auch bezüglich des morphologischen, nach anderen physikalischen Aufbaues der Chloroplasten [3]). Von Pflanzenanatomen wird ziemlich allgemein die auf PRINGSHEIM, A. MEYER und SCHIMPER zurückzuführende Ansicht angenommen, derzufolge in den Maschen eines farblosen, plasmatischen Schwammgerüstes (Stroma) die grünen Körner oder Tropfen des Farbstoffes bzw. einer Lösung desselben (grana) eingebettet sind [4]). Weniger Anhänger zählt die Vorstellung, daß ein gefärbtes Netz oder gefärbte Fasern in farbloser Grundmasse liegen. Der wesentlichste Unterschied zwischen beiden Meinungen besteht darin, daß nach der ersteren die gefärbten Teile isoliert, bei der letzteren mehr oder weniger miteinander

[1]) Eben im Hinblick auf diese Konstanz glauben WILLSTÄTTER u. STOLL an ein Zusammenwirken der grünen und der gelben Pigmente bei der Assimilation. WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll S. 236/237. ARNAUD: C. R. 100 (1885) 751, denkt an bestimmte molekular chemische Beziehungen zwischen Chlorophyllen und Carotinoiden.

[2]) Die intensive Färbung der Chloroplasten verbietet viele der andernfalls vielleicht anwendbaren Farbenreaktionen. Entfernt man die Pigmente durch Extraktion, so besteht die Gefahr eines gleichzeitigen Herauslösens sonstiger interessierender Körper.

Besondere Beachtung sollte aus verschiedenen Gründen das Vorkommen des autoxydabelen Lecithins erfahren. Siehe S. 152 Anmerk. 7.

[3]) Literatur über Chloroplastenbau bei HABERLANDT: Anatomie. Von Neueren: LIEBALD: Z. f. Bot. 5 (1913) 68, SCHERER: Flora 107 (1915) 1, PONOMAREW: Bot. Ber. 32 (1914) 483 (Literatur), SCHMIDT: Ebenda S. 35, ROTHERT: Bot. C. B. 126 (1914 II) 612. Bezüglich der, für Erörterungen über den Bau sicher nicht belanglosen, Genese der Chloroplasten ist die Arbeit von MEWES [Archiv mikroskop. Anatomie 89. Abtg. 1 (1917) 249. Literatur] nachzusehen.

[4]) TSCHIRCH, der sich gegen „grana" (Tröpfchen) ausgesprochen hat, läßt das Gerüst in der Weise mit dem Farbstoff durchtränkt sein, daß derselbe einen Überzug über den Plasmabalken bilde. TSWETT leitet aus dem Verhalten bei der Extraktion Gründe gegen die Granahypothese her. (TSCHIRCH: Chlorophyll 18; TSWETT: Bot. Ber. 24 (1906) 319.)

verbunden vorgestellt werden. Eine beträchtliche Oberflächenvergrößerung wäre in beiden Fällen erreicht.

Einige beschränken die gefärbte Schicht auf die Oberfläche der Chloroplasten, wobei die Dicke derselben von TIMIRIAZEFF zu 0,1 μ, von PRIESTLEY und IRVING zu 1—3 μ, dies für Selaginellakörner mit etwa 20 μ Durchmesser, angegeben wird [1] [2] [3].

Den Anschauungen, die das Chlorophyllkorn oder namhafte Teile desselben als fest oder zähflüssig ansprechen, stehen solche gegenüber, die dasselbe nur aus Flüssigkeiten zusammengesetzt vorstellen [4]. Derartige Gedanken, welche in den letzten Jahren häufiger als früher verlautbarten, werden zumeist in der Form vorgetragen, daß eine den Farbstoff führende Lipoidphase kolloid dispers und zwar amikronisch in einer Hydroidphase verteilt sei; oder einfacher, wenngleich vielleicht nicht ganz präzis ausgedrückt, sprechen von einer Emulsion gefärbter ölartiger (lipoider) Tröpfchen, die in einer wässerigen Lösung verteilt seien, wobei die Größe der Einzeltröpfchen unterhalb der Grenze des Auflösungsvermögens selbst des Ultramikroskopes bleibe.

Damit ist die Frage angeschnitten, in welchem Zustande (in welcher Form) ist das Chlorophyll in dem lebenden Chloroplasten anwesend? Dieselbe wurde vor Jahren lebhafter erörtert und hat erst kürzlich wieder mehr Beachtung gefunden. Veranlassung dazu boten früher wie heute Unterschiede im optischen Verhalten der Chlorophyllösungen und der lebenden Blätter. Letzteren sollte die Lösungen eigentümliche Fluorescenz fehlen [5]; ferner liegen die einzelnen Absorptionsbänder bei Blättern etwas weiter dem roten Ende des Spektrums genähert als bei Lösungen [6]. Über die Tragweite oder das Bestehen des an erster Stelle genannten Unterschiedes wechselten die Meinungen. Schwache Fluorescenz bei natürlichem Vorkommen wurde allmählich von den meisten interessierten Forschern zugegeben [7], wenngleich

---

[1]) TIMIRIAZEFF: Proc. Royal. Soc. 72 (1904) 455.
PRIESTLEY u. IRVING: Annals of Bot. 21 (1907) 407.

[2]) Vgl. dazu CZAPEK: Biochemie I S. 551, wo die Befunde von PRIESTLEY u. IRVING auf Quellungserscheinungen zurückgeführt werden.

[3]) Das Vorkommen einer Hautschicht (NAEGELI) wird zumeist verneint (MOHL). Doch ist darüber die vorstehend angeführte Arbeit von PRIESTLEY u. IRVING anzusehen, ferner HABERLANDT: Bot. Ber. 23 (1905) 441 (Selaginella), TSCHIRCH: Bot. Ber. I (1883) 138; Untersuchungen über Chlorophyll (1884) 7; endlich SENN: [Gestalts- und Lageveränderungen der Pflanzenchromatophoren (1908) 294 ff.] „Peristromium“.

[4]) CZAPEK [Biochemie I 550] und LIEBALD [Z. f. Bot. 5 (1913) 73] nehmen verschiedene Konsistenz an. Vgl. dazu die auf voriger Seite unter Anmerk. 3 genannten Arbeiten; ferner die Befunde SENN's [verschiedene Stellen seines Chromatophorenbuches, z. B. S. 1 und 20 (Gestaltsveränderungen) und S. 294 (Mechanismus der Chromatophorenverlagerung)].

[5]) LOMMEL, HAGENBACH, REINKE [Bot. Ber. 1 (1883) 405, hier Lit.].

[6]) Zuerst näher untersucht von HAGENBACH: Poggendorf's Annalen 141 (1870) 271/2.

[7]) STOKES (1852), SIMMLER (1862), HAGENBACH (1874), MÜLLER (1876), REINKE [Bot. Ber. 2 (1884) 265, wo die frühere Angabe berichtigt, aber

dieselbe alsdann nicht im entferntesten den Intensitätsgrad der Lösungen erreicht. MOLISCH [1]) hat mit der Annahme einer Dämpfung des Fluorescenzlichtes durch Trübungen, in Verfolg von Angaben von HANSEN und KOHL, eine ansprechende Erklärung dieser Differenz gegeben. Hinwiederum wurde mit vervollkommneten technischen Hilfsmitteln (Fluorescenzmikroskop REICHERT's) von TSWETT gefunden, daß der Einzelchloroplast (Spirogyra, Helodea) fluoresziert [2]) und die Wellenlänge des, bedingt vielleicht durch die Qualität des erregenden Lichtes ($\lambda < 450\ \mu\mu$), in zwei ungleich starken Bändern auftretenden Fluorescenzlichtes zu 685—670 und 660—650 $\mu\mu$ bestimmt.

Im übrigen hatten sich zur Erklärung der beiden genannten Differenzpunkte, von denen vielleicht der zweite (Bandverschiebung) allmählich stärkere Beachtung fand, im Laufe der Jahre zwei widerstreitende Ansichten herausgebildet. Die einen, LOMMEL [3]), REINKE [4]), TIMIRIAZEFF [5]), nahmen für das Chlorophyll in den lebenden Chloroplasten den festen Aggregatzustand an [6]). Andere, besonders TSCHIRCH [7]), glaubten an eine echte Lösung und führten die Abweichungen unter Anziehung von KUNDT's Regel [8]) darauf zurück, daß das im Blatt gegebene Lösungsmittel ein höheres Dispersionsvermögen besitze als die in vitro gebräuchlichen. Doch gelang es TSCHIRCH nicht, durch Verwendung entsprechender Solventien, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, die Differenzen gänzlich zum Verschwinden zu bringen, ebensowenig wie IWANOWSKI [9]) vor einigen Jahren bei einer Wiederholung Erfolg

der Intensitätsunterschied betont wird und im Hinblick darauf die gezogenen Folgerungen aufrecht erhalten werden]. Alle ausführlich zitiert bei TSWETT: Bot. Ber. 29 (1911) 744.

[1]) MOLISCH: Bot. Kongreß Wien (1905) Wiss. Ergebnisse S. 184. Siehe CZAPEK: Biochemie I, 564 über Abhängigkeit der Erscheinung von Korngröße und die Wirkung kolloidaler Lösungen.

[2]) TSWETT: Bot. Ber. 29 (1911) 744. ENGELMANN hatte vor Jahren vergebens danach gesucht [Pflüger's Archiv 32 (1883) 93]. Bestätigung fanden die Angaben TSWETT's durch WILSCHKE [Z. wiss. Mikroskopie 31 (1914) 338] mit folgenden Zahlen: Chlorophyll auf lebender Grundlage Fluorescenzbänder bei 68,0—66,0 und 65,8—65,5. Ersteres Band wird Chlorophyll a, letzteres CP. b zugeschrieben, die geringere Intensität des zweiten Bandes gleichfalls erwähnt. Nach Behandlung mit siedendem Wasser lagen die Bänder bei 67,5—65,8 und 65,8—65,3; in alkoholischer Chlorophyllösung bei 67—65,5 und 65,5—65,0. Es zeigte sich mithin eine gleichsinnige Bandverschiebung wie bei den Absorptionsspektren.

[3]) Angeführt nach TSCHIRCH: Untersuchungen über Chlorophyll (1884) 25.

[4]) REINKE: Bot. Ber. 1 (1883) 405 und 2 (1884) 265.

[5]) TIMIRIAZEFF: Proc. Royal. Soc. 72 (1904) 457.

[6]) Vgl. CZAPEK: Biochemie I, S. 564 über das Verhalten im Ultramikroskop.

[7]) TSCHIRCH: Bot. Ber. I (1883) 138 und 468. Untersuchungen über Chlorophyll (1884) 26.

[8]) Angeführt bei TSCHIRCH an der letztgenannten Stelle S. 26 Anmerk. 2. Neuere Ansichten über diese Regel z. B. in Kayser's Handbuch der Spektroskopie 3. 85. Siehe auch HANSEN: Die Farbstoffe des Chlorophylls (1889) 79/80.

[9]) Bot. Ber. 25 (1907) 419.

hatte. TSCHIRCH nahm daher weiterhin noch einen Einfluß des spezifischen Gewichtes des Lösungsmittels an [1]).

Moderne Forschung hat neue Anschauungen aufgebracht oder ältere wenig beachtete entwickelt. Zu diesen gehört die „kolloidale Lösung". In Form einer solchen wird neuerdings das Chlorophyll in der Pflanze vorgestellt. Die Basis dafür lieferte die Entdeckung WILLSTÄTTER's [2]), daß Chlorophyll tatsächlich eine derartige Lösung zu liefern vermag. HERLITZKA [3]) und ebenso WILLSTÄTTER mit STOLL [4]) fanden ferner übereinstimmend, daß die Lage der Absorptionsbänder kolloidaler Chlorophyllösungen mit der für Blätter festgestellten sich decke. Sie folgern daraus kolloidale Verteilung des Farbstoffes im Blatte oder doch einen Zustand, der dieser sehr ähnlich sei [5]). WILLSTÄTTER und STOLL gelang es umgekehrt durch geeignete Behandlung in abgetöteten Blättern (Brühen, Aceton-Einwirkung) die Bänder dergestalt zu verrücken, daß die gleiche Lage resultierte wie bei phytolischer Lösung [6]). Doch scheinen mir damit die Bedenken IWANOWSKI's [7]) nicht völlig behoben. Dieser wies darauf hin, daß das Blatt kein reines Absorptionsspektrum liefere, sondern ein Durchleuchtungsspektrum, d. h. eine Kombination von diesem mit einem Reflexionsspektrum. Experimentell fand er mit dem Spektrophotometer die Absorptionsmaxima kolloidaler Chlorophyllösungen nicht vollkommen mit denen der Blätter zusammenfallend, sondern zwischen diesen und denjenigen echter Lösungen liegend. Dagegen ließ sich das spektrophotometrische Verhalten des Blattes durch gefälltes, suspendiertes oder emulsioniertes Chlorophyll reproduzieren. Doch

[1]) Diesen Gesichtspunkt hatte KRAUS [Zur Kenntnis der Chlorophyllfarbstoffe (1872) S. 53] aufgebracht. Vgl. hier die älteren Angaben von LOMMEL (Gelatineplättchen), KRAUS (festes Chlorophyll), REINKE (Paraffinchlorophyll), GERLAND, TSCHIRCH (getrübte Lösungen). (Alle zitiert bei TSCHIRCH am angef. Orte S. 22—24.) IWANOWSKI hat neuerdings die gleiche Frage behandelt und teilt TSCHIRCH's Angaben im wesentlichen bestätigende Versuche mit. Siehe oben im folgenden. Die Gelatineverschiebung hat nach einer Notiz HERLITZKA's Wo. OSTWALD kürzlich wieder beobachtet. Er glaubt an Einbettung des Chlorophylls in andere Kolloide eiweiß- oder lipoidartiger Natur, die für die Verschiebung verantwortlich zu machen sei. Andere Farbstoffe sollen beim Vergleich wässeriger mit Gelatinelösungen entsprechendes Verhalten zeigen. Siehe dazu die Angaben bei CZAPEK: Biochemie I, 564, wonach das Studium der Fluorescenz zum gleichen Schlusse führte.

[2]) Liebig's Annalen 350 (1906) 70.

[3]) HERLITZKA: Kolloid. Zeitschr. 11 (1912) 178 und Biochem. Z. 38 (1912) 321.

[4]) WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll 60.

[5]) Kolloidale Chlorophyllösungen fluorescieren makroskopisch nicht. Daher bestimmten HERLITZKA [Biochem. Z. 38 (1912) 325] und LIEBALD [Z. f. Bot. 5 (1913) 65] die Löslichkeitsgrenze für Chlorophyll in wässerigem Alkohol derart, daß sie absolut alkoholischer Lösung Wasser bis eben zum Schwinden der Fluorescenz zusetzten (Eintritt des kolloidalen Zustandes). Ob bei mikroskopischer Beobachtung die kolloidale Lösung Fluorescenz erkennen läßt oder ob diesbezüglich doch ein Unterschied zwischen dieser und den Chloroplasten besteht, ist mir nicht bekannt.

[6]) WILLSTÄTTER u. STOLL l. c. S. 61.

[7]) IWANOWSKI: Bot. Ber. 25 (1908) 416 u. Biochem. Z. 48 (1913) 328.

ist IWANOWSKI[1]) später (1913, 1914) der Annahme einer kolloidalen Verteilung der Farbstoffe in den Blättern beigetreten und führt aus, daß die Lichtbeständigkeit des Chlorophylls bei natürlichem Vorkommen nach seinen — nicht völlig eindeutigen — Versuchen sich mit dieser Vorstellung begreifen lasse.

Weitere Stützen für das Bestehen kolloidaler Lösung werden in dem Verhalten der Farbstoffe bei der Extraktion mit und ohne Gegenwart von Wasser gefunden. Dabei ergab sich unter anderem, daß diese durchweg leichter gelang, wenn die Farbstoffe vorher durch Abbrühen und dergleichen den Chloroplasten entzogen waren. Hierüber sind die Arbeiten von TSWETT[2]) und von WILLSTÄTTER mit STOLL[3]) nachzusehen, ferner die unmittelbar folgenden Ausführungen. Diesen vorausgreifend sei hier schon zugefügt, daß WILLSTÄTTER und STOLL es nicht für zulässig halten, aus obiger Extraktionserleichterung durch Vorbehandlung auf eine Additionsbindung des Chlorophylls zu schließen[4]).

Mit diesen Ausführungen sind die Mitteilungen und Vorstellungen über den Zustand des Chlorophylls im Chloroplasten keineswegs erschöpft. Es sind bei Annahme einer Lösung über die Natur des Lösungsmittels Meinungen verlautbart, die in der Regel auf fettes Öl hinauskommen[5]). Von anderer Seite wird Absorptionsbindung vorgebracht[6]) und endlich mehrfach additionelle (chemische) Bindung des Farbstoffes vertreten[7]). Letzteren Gedanken weist WILLSTÄTTER zurück oder äußert sich wenigstens dahin, daß keine Stütze dafür vorliege[8]). Endlich wären die neben Farbstoffen vorhandenen sonstigen Kolloide zu nennen, womit wir zur Arbeit LIEBALD's, die

---

[1]) IWANOWSKI: Bot. Ber. 31 (1913) 600 und 32 (1914) 441 Anmerk. An letzterer Stelle ein Hinweis auf Berechungen von COLLEY, die einen weiteren Beweis für die kolloide Verteilung liefern.

[2]) TSWETT: Bot. Ber. 24 (1906) 316 woselbst ältere einschlägige Literatur. TSWETT schließt aus seinen Versuchen auf Adsorptionsbindung des Chlorophylls.

[3]) WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll 58 und besonders 63/64.

[4]) Ebenda S. 63.

[5]) WIESNER [Wiener Akademie 69 I (1874) 373] „vielleicht fettes Öl"; PRINGSHEIM (zit. nach TSCHIRCH: Chlorophyll S. 21): „Öl oder Fett". Bedenken dagegen bei REINKE in der unten angeführten Arbeit; ferner bei ENGELMANN.

[6]) TSWETT: Bot. Ber. 24 (1906) 316 insbes. 319.
ARNAUD [C. R. 100 (1885) 751 zit. nach WILLSTÄTTER u. STOLL: Chlorophyll 59] hat Kapillarkräfte angenommen.

[7]) So, als wahrscheinlicher wie eine bloße mechanische Beimengung, von REINKE [Bot. Ber. 2 (1884) 267] eine schon durch Alkohol spaltbare Verbindung mit Eiweißkörpern; ebenso vor einigen Jahren von PANTANELLI: Jahrb. f. wiss. Bot. 39 (1904) 189.
In neuerer Zeit nahm PALLADIN [Biochem. Z. 28 (1910) 357 und Bot. Ber. 28 (1910) 122] Phosphatide als Bindungskörper an und begründete dies mit dem Verhalten gegen Extraktionsmittel. TSWETT's u. WILLSTÄTTER's Versuche lehren, daß Letzteres auch ohne diese Vorstellung erklärbar. Zu Lecithin wären STOKLASA und Mitarbeiter [Beihefte Bot. C. B. 30 I (1913) 167] nachzusehen.

[8]) WILLSTÄTTER u. Stoll: Chlorophyll S. 59 ff.

diesen Exkurs einleitete, zurückkommen. In diesem Zusammenhang wäre der Annahme von Schutzkolloiden zu erwähnen [1]).

Eine mehr ins Einzelne gehende Darstellung, die ich bei anderer Gelegenheit vorhabe, dürfte übrigens feststellen, daß mancher der modernen Gedanken in den älteren Arbeiten — beides mit dem Rüstzeug und den Terminis der jeweiligen Epoche — seinen Vorläufer hatte [2]).

Ich habe diese Frage nach dem Zustand des Chlorophylls im Chloroplasten, obwohl sie zunächst mit meinem Thema nur in losem Zusammenhang zu stehen scheint, ausführlich vorgetragen, weil ich im Gegenteil an einen sehr innigen Konnex glaube und gerade hier einen der Punkte erblicke, der als grundlegend zu den in erster Linie der Aufhellung bedürftigen gehört. Erst wenn einigermaßen fundierte Vorstellungen des feineren Chloroplastenaufbaues gegeben sind, werden die Gedanken über die Rolle des seiner chemischen Konstitution nach nunmehr im wesentlichen bekannten Chlorophylls auf eine solide Grundlage gestellt sein. Ganz besonders für die Frage nach einer chemischen Mitarbeit des Chlorophylls scheint dies bedeutungsvoll. Es kann nicht gleichgültig sein, ob der Farbstoff in fester Form oder gelöst anwesend ist, ob weiterhin in letzterem Falle eine wässerige oder anderweitige (ölige, lipoide) Lösung vorliegt und demgemäß der Umsatz in dieser oder jener sich vollzieht oder an eine Grenzfläche gebunden erscheint. Allgemein wurde ohne Prüfung wässerige Lösung angenommen, und unsere geringen Kenntnisse chemischer Vorgänge in anderen Solventien zwingen von vornherein auf den Verzicht einer näheren Ausgestaltung abweichender Gedankengänge. Immerhin und wenn auch die Annahme eines Reaktionsverlaufes in wässeriger Lösung die wahrscheinlichste ist, halte ich es für geboten, diese Basis sicherzustellen. Gerade im Hinblick darauf scheint mir die Idee der kolloidalen Lösung glücklich. Sie eröffnet die Möglichkeit ungeachtet der Wasserunlöslichkeit des Chlorophylls Wasser als Umsatzmedium anzunehmen, oder die Reaktion an die Grenzfläche einer wässerigen Phase zu verlegen, womit manche andernfalls auftretende Schwierigkeit beseitigt wird [3]).

[1]) Siehe vorn S. 151 Anmerk. 1.

[2]) Daher ist die im vorstehenden Abschnitt zitierte Literatur nur als Sammlung von Beispielen anzusehen.

[3]) Es hätte Reiz, diesen Umsatz zwischen mehreren Phasen auszumalen, wobei die auswählende Löslichkeit (Verteilungskoëffizient) für die Entfernung von Reaktionsprodukten in Anspruch genommen werden könnte. Ehe aber einige experimentelle Grundlagen beigezogen werden können, verzichte ich auf öffentliche Besprechung dieser Vermutungen oder Konstruktionen. Fragestellung für Untersuchungen läßt sich unzweifelhaft aus solchen Überlegungen gewinnen.

§ 4.

Die Frage, ob außer den Farbstoffen andere Substanzen, eventuell plasmatische Bestandteile der Zelle oder bei der oben gegebenen engeren Umgrenzung des Chloroplasten mitwirken, wurde verschiedentlich behandelt. In der Pflanzenphysiologie herrscht seit langer Zeit die Meinung, daß das Chloroplastenplasma untrennbar bei der Assimilation beteiligt sei[1]. Es wird sogar mitunter der Gedanke einer Separierung als unangemessen bezeichnet. Experimentelle Stützen für diese Auffassung lieferten die Inaktivierungsversuche EWARTS, die als „Ermüdung" bezeichneten von PANTANELLI studierten Erscheinungen[2] und in gewissem Sinne die Arbeiten von IRVING über das Verhalten ergrünender Blätter[3]. Doch trifft man diese Ansicht auch bei einigen Chemikern[4], während andere zum Schluß kommen, daß außer Chlorophyll sonstige Faktoren bestimmend eingreifen.

Den Temperaturkoëffizienten darf man nicht als Beweismittel dafür beiziehen. Zwar erreicht dieser, der bei Lichtreaktionen in der Regel sehr klein ist (zwischen 1 und 1,4)[5], bei der Assimilation den höheren Wert rein chemischer Reaktionsbeschleunigungen (2—3). Es liegt aber eben bei dieser keine reine Lichtreaktion vor, sondern es sprechen eine Anzahl von Folgereaktionen, Diffusions- und sonstigen Vorgängen die Geschwindigkeit beeinflussend mit[6]. Aus Versuchen von WILLSTÄTTER und STOLL errechne ich übrigens Temperaturkoëffizienten von 1,34 bis 1,51[7], also Werte, die sich stark den für reine Lichtreaktionen gefundenen nähern.

WILLSTÄTTER und STOLL[8] versuchen den plasmatischen Einfluß als

[1]) PFEFFER: Physiologie I, 342.
REINKE: Bot. Ber. 2 (1884) 268.
CZAPEK: Biochemie I, 552 und andere, auch die in der folgenden Anmerkung genannten Autoren.

[2]) EWART: Journal Linnean Soc. Botany 31 (1896) 364, zugleich Leipziger Dissertation vom gleichen Jahre.
PANTANELLI: Jahrb. f. wiss. Bot. 39 (1904) 167.

[3]) IRVING: Annals of Bot. 24 (1910) 805. WILLSTÄTTER u. STOLL [Chem. Ber. 48 II (1915) 1559] konnten IRVING's Befunde nicht bestätigen. Auch die Angabe EWART's über Assimilation sich entwickelnder Blätter im Frühjahr ist nach diesen Autoren (l. c. S. 1549) zu berichtigen.

[4]) Z.B. LIPPMANN: Zuckerarten 1748; WEIGERT: Chem. Wirkungen des Lichtes (1911) 99. Siehe schon BAEYER's Abhandlung.

[5]) Tabelle bei PLOTNIKOW: Photochem. Versuchstechnik (1912) 273.

[6]) WEIGERT l. c. 100.

[7]) Versuch mit Ulme, mitgeteilt Chem. Ber. 48 II (1915) 1557.

[8]) WILLSTÄTTER u. STOLL (l. c. S. 1567). Daß der Chlorophyllgehalt allein für die Intensität der Kohlensäurezerlegung nicht maßgebend ist, erweisen außer WILLSTÄTTER's Versuchen und den vorstehend Anmerk. 2 genannten Arbeiten (EWART, PANTANELLI) auch Befunde von LUBIMENKO [Rev. générale de Botanique 20 (1908) 162]. Zu vergleichen ist ferner die S. 146

Enzymwirkung näher zu präzisieren [1]). Soweit aus ihren vorläufigen Mitteilungen ersichtlich, basieren sie dabei vornehmlich darauf, daß unter bestimmten Außenbedingungen bei normal grünen Blättern die Temperatur die Umsatzgeschwindigkeit regelt, während bei gelbblättrigen Abarten die Lichtintensität diese Funktion erfüllt. Es soll, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, dieser Unterschied durch Differenzen im Verhältnis Chlorophyll zu Enzym bedingt sein.

Aus dem auf den letzten Seiten Vorgebrachten läßt sich zweierlei folgern.

Einmal ergibt die weitgetriebene Komplikation des Chloroplastenaufbaues und damit der natürlichen Assimilationsbedingungen, wie geringe Aussicht besteht, diese außerhalb der Zelle nachzuahmen und durch Chlorophyllösungen oder ähnliche Präparate eine extracelluläre Kohlensäurezerlegung unter Mitwirkung von Chlorophyll zu erzielen. Die Erfolglosigkeit der bisherigen Bemühungen [2]) kann daher nicht überraschen; auch den nicht, der eine plasmatische oder enzymatische Mitwirkung bei dem e r s t e n Schritt des Umsatzes für überflüssig hält, ein Standpunkt, dessen Berechtigung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Natürlich bleibt die weitere Möglichkeit, daß mit dem Ausbleiben der Weiterverarbeitung also der Entfernung der Reduktionsprodukte der Umsatz, wenn er wirklich statt hat, schon so bald zum Stillstand kommt, daß unsere analytischen Hilfsmittel zu seiner Erkennung nicht ausreichen.

erwähnte Abhandlung PLESTER's. Auf Grund allgemeiner Erwägungen kommt PFEFFER (Physiologie I, 342) zum gleichen Schluß.

Die Beeinflussung der Assimilationstätigkeit durch die P r o d u k t e habe ich dabei nicht weiter in Betracht gezogen.

[1]) WILLSTÄTTER u. STOLL (l. c. 1564) wollen diesen enzymatischen Vorgang („wahrscheinlich“) an die Grenze von Chloroplasten und ungefärbtem Plasma versetzen. Dazu liegt vorläufig keine Veranlassung vor, das Auftreten der Stärke im Chloroplasten selbst scheint mir eher dagegen zu sprechen. Doch muß die angekündigte ausführliche Mitteilung der beiden Autoren abgewartet werden.

Der Gedanke an Enzymwirkung findet sich nach LIPPMANN (Zuckerarten 1756) und MACCHIATI [C. R. 135 (1902) 1128], der ihm zustimmt, schon bei BARANETZKI. Die von diesem gegebene Begründung ist mir nicht bekannt. Ortsangabe fehlt an beiden vorerwähnten Stellen.

[2]) Literatur (FRIEDEL, HARROY, HERZOG, EULER u. A.) bei MOLISCH Bot. Z. 62 I (1904) 1. Von später erschienenen Arbeiten seien genannt: USHER u. PRIESTLEY [Proc. Royal Soc. 77 (1905) 369, 78 (1906) 318, 84 (1912) 30]; SCHRYVER [ebenda 82 (1910) 226]; EWART [ebenda 80 (1908) 30]; BERNARD [C. R. 140 (1905) 509]; MAMELI u. POLLACCI [Atti Ist. Bot. Pavia. Ser. II, 13]; WILLSTÄTTER u. STOLL [Chem. Ber. 48 II (1915) 1563]; HERLITZKA [Kolloid. Z. 11 (1912) 174].

Eine ähnliche Kontroverse erhob sich im vorigen Jahrhundert anschließend an Angaben REGNARD's (1885) vgl. MOLISCH l. c. 6.

Zum zweiten folgt daraus, wieviel grundlegende Arbeit noch zu leisten ist. Tatsächlich berücksichtigt nicht eine der aufgestellten Hypothesen die beschriebenen Verhältnisse auch nur einigermaßen. Selbst die Aufhellung der Chlorophyllkonstitution durch WILLSTÄTTER hat daran nichts geändert, wie denn auch dessen eigene Vorstellung (Annahme einer Anlagerung und Peroxydbildung) keinerlei Beziehung zum Aufbau des Chlorophyllmoleküls erkennen läßt, wenngleich durch die Entdeckung einer Bindung der Kohlensäure durch Chlorophyllösung der experimentelle Beweis für die Möglichkeit einer solchen erbracht wurde. Insbesondere möchte ich nochmals hervorheben, daß die durch kolloidale Lösungen nicht weniger wie durch Vorstellungen von festem Gerüst mit Lösungen in den Interstitien gegebenen Phasengrenzen bisher durchaus vernachlässigt wurden und stets in einer Weise vorgegangen wurde, als ob homogenes, wässeriges Umsatzmedium vorliege.

Und so beschreiten wir, wie bereits gesagt, sowie wir über die Folgerung hinausgehen, daß die Lichtabsorption durch das Chlorophyll ursächlich mit der Reduktionstätigkeit verknüpft sei [1]), von einigen wenigen Einzelpunkten vielleicht abgesehen, das Gebiet der Hypothese.

§ 5.

Wenn ich trotz alledem und obwohl ich nicht in der Lage bin, Besseres vorzutragen, noch etwas weiter mich auf die vorbereitenden Umsetzungen einlasse, so geschieht dies in der Hoffnung, durch schärfere Präzisierung etwas zur Aufklärung beizutragen und zweckentsprechende Fragestellungen anzubahnen.

Was die Form anbelangt, in welcher die Rohstoffe (CO_2 und H_2O) der Verarbeitung unterliegen, so kann kein Zweifel bestehen, daß dieselbe ausschließlich in flüssigem Zustande erfolgt; ebensowenig darüber, daß die Wanderung vom Orte der Aufnahme zu dem des Verbrauches gelöst in Wasser sich vollzieht. Für den Umsatz selbst

[1]) Literatur dazu in den Handbüchern. Die Sensibilisationshypothese — in deren Rahmen die Gedanken TWETT's über die Bedeutung der Fluorescenz [Z. physikal. Chem. 76 (1911) 413], ebenso wie ein Teil der früher aufgeführten Anlagerungshypothesen fallen — hat durch die referierten Befunde über Wirkung von Ultraviolett und von Licht plus Katalysator insofern eine Stütze erhalten, als damit eine gewisse Lichtempfindlichkeit der Kohlensäure bewiesen ist. Wie weit übrigens hier noch die Meinungen der Theoretiker (Photochemiker) differieren, ergibt sich daraus, daß PLOTNIKOW [Photochemie (1910) S. 122] sagt: „Die Kohlensäureassimilation beruht auf Katalyse, und als Katalysator erscheint hier das Blattgrün". Wogegen WEIGERT [Die chem. Wirkungen des Lichtes (1911) 99] schreibt: „Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß bei dem Assimilationsvorgang das Chlorophyll natürlich nicht als ein Katalysator fungieren kann, wie häufig behauptet wird" usw., worauf eine Begründung dieser Stellungnahme folgt.

dürfte das gleiche Lösungsmittel die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben, doch ist dazu das vorstehend an verschiedenen Stellen Ausgeführte nachzusehen.

Weiterhin ergeben sich folgende Möglichkeiten [1]):

1. Kohlendioxyd und Wasser werden getrennt voneinander reduziert [2]). Also etwa im Sinne BAEYER's:

$$CO_2 \rightarrow CO + O;\ H_2O \rightarrow H_2 + O;\ CO + H_2 \rightarrow COH_2$$

oder ähnlich [3]).

Im Hinblick auf die geringe Wasserlöslichkeit des Kohlenoxydes wird man mit BAEYER an eine Additionsbindung oder vielleicht Adsorption denken müssen. Denn mit einem Umsetzungsmedium, das dieses Gas besser löst, wird man schwerlich auskommen. Die gleichen Erwägungen gelten für Wasserstoff. Gegen die vorgetragene Formulierung spräche die Erfahrung, daß bei Gegenwart von Feuchtigkeit die Dissoziation $CO_2 \rightarrow CO + O$ nur einen geringfügigen Betrag erreicht [4]). Bedenken betreffend die Giftwirkung des Kohlenoxydes ließen sich durch Bindungsannahmen usw. umgehen, genau so wie das früher für Formaldehyd angegeben wurde. Auf dem gleichen Boden, Bindung, ließen sich Einrichtungen ausdenken, welche die beiden unabhängig vorgestellten Reduktionen derart zueinander in Beziehung brächten, daß die Geschwindigkeit der einen die der anderen regelte. Ohne dies müßte bald das eine bald das andere Gas in Überschuß erzeugt werden, was experimenteller Erfahrung widerspricht.

Letztere Schwierigkeit vermeiden die Hypothesen, welche das Reduktionsprodukt eines der Rohstoffe als Hilfsmittel bei der Reduktion des zweiten ansehen. Wie z. B.

2. $CO_2 \rightarrow CO + O;\ CO + H_2O \rightarrow COH_2 + O.$

Die vorhin gegen das Auftreten von Kohlenoxyd geäußerten Bedenken gelten auch hier.

3. Oder umgekehrt Wasserstoff bewirkt die Reduktion des Kohlendioxydes.

$$H_2O \rightarrow H_2 + O$$
$$CO_2 + H_2 \rightarrow COH_2 + O$$

oder vielleicht

$$CO_2 + 2\,H_2 \rightarrow COH_2 + H_2O$$

---

1) Inwieweit diese Vertretung gefunden haben, ergibt Kapitel 1. Unter Verweisung auf dieses sehe ich hier von Zitierungen ab.

2) Daß die Anwesenheit von Kohlendioxyd in wässeriger Lösung angenommen werden darf, ist vorn (S. 10) auseinandergesetzt.

3) Die Formeln sind nur Paradigmen. Sie können durch andere, die den gleichen Grundgedanken ausdrücken, ersetzt werden. Ich habe sie möglichst einfach gestaltet.

4) Vergleiche indes das vorstehend über Phasengrenzen Gesagte.

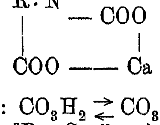
oder dergleichen. Diese Annahme erfordert gleichfalls eine Bindung des Wasserstoffs, verknüpft mit einer Regulation seines Auftretens. Bei Kohlensäureausschluß müßte selbst bei Lichtzutritt die Wasserzersetzung sehr bald zum Stillstand kommen, oder sich auf den zur Zerlegung der Atmungskohlensäure nötigen Betrag beschränken.

Die berührten Einwände fallen weg, wenn Hydrat- (CO_3H_2) Verarbeitung angenommen wird. Denkt man dabei an die freie Säure und wässerige Lösung, so muß man freilich eine sehr geringe aktive Masse in Kauf nehmen, einerlei ob man an die Verwertung des undissoziierten Hydratmoleküls (CO_3H_2) oder die des Ions CO_3H' glaubt. Als Hydration wäre gleicherweise die Salzbildung anzusehen. Die Annahme eines Auftretens von Hydrocarbonat gewährt den Vorteil einer erhöhten HCO'_3-Konzentration, wie denn auch bei Reduktionsversuchen in vitro die sauren Salze die besten Ausbeuten lieferten.

An das CO_3''-Ion wird man nicht zu denken haben. Die freie Säure liefert dasselbe kaum, da Kohlensäure vornehmlich als einbasische Säure dissoziiert [1]). Neutrales Carbonat wurde bei den früher mitgeteilten Versuchen in vitro nur sehr schwer reduziert (schwerer als Säure oder Hydrocarbonat). Auch enthält schon die Carbonatlösung Überschuß an Hydroxyl-Ionen, und der Gehalt an diesen müßte mit der Reduktion des Säure-Ions durch Auftreten der freien Base eine Steigerung erfahren. Ehe man also an den Wechsel zwischen Carbonat und freier Base denkt, wird man es vorziehen, einen solchen zwischen Carbonat und durch Kohlendioxydzutritt entstehendem Hydrocarbonat anzunehmen, wobei dann sogar die Verarbeitung von Carbonat auszuschließen wäre. Doch halte ich all diese Ideen für noch nicht spruchreif, zuvor müßte wenigstens einigermaßen die Reaktion (H-Ionengehalt) der Zelle unter verschiedenen Bedingungen und womöglich auch diejenige des Protoplasten und seiner Organe bekannt sein [2]).

Eine Hydration verbunden mit dem ersten Schritt der Reduktion wäre die Anlagerung der Kohlensäure an einen organischen Komplex unter Bildung von Carbonsäure ($R \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{= O}{— OH}$ eine der C-Valenzen nicht mehr mit Sauerstoff verbunden). Als zur Anlagerung geeignet kommen verschiedene Klassen organischer Verbindungen in Betracht.

1. Aminosäuren bis Eiweißstoffe, worüber die angeführten Arbeiten SIEGFRIED's [3]) nachzusehen sind. Dieser nimmt folgende Bindungsform an: $R \cdot N \genfrac{}{}{0pt}{}{— H}{— COOH}$ und formuliert z. B. ein Calciumsalz

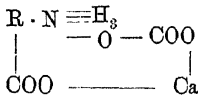


1) Also nach der Formel: $CO_3H_2 \rightleftarrows CO_3H' + H^{\cdot}$.

2) Die von NATHANSOHN [Der Stoffwechsel der Pflanzen (1910) 163 ff.] übersichtlich dargestellten Befunde mit Wasserpflanzen lassen sich nicht einfach übertragen, da unter anderem die Permeabilität dabei mit in Frage kommt.

3) Siehe vorn S. 63.

Doch weist EULER auf die Möglichkeit einer Entstehung nachfolgenden kohlencarbonsauren Salzes hin:



2. Ziemlich leicht addieren gewisse Phenole Kohlensäure (als saures K-Salz geboten)[1]. So genügt für Phloroglucin oder Resorcin Kochen in offenem Gefäß, wie überhaupt nach KOSTANECKI die Anlagerung am leichtesten sich vollzieht, wenn zwei OH-Gruppen sich in Meta-Stellung befinden. Für Resorcin fanden SENHOFER und BRUNNER schon Sommerwärme ausreichend. Andere Phenole verlangen erhöhten Druck, so Hydrochinon und seine Homologe. Phenol, entsprechend Thymol, ergab selbst dann nur sehr wenig Salicylsäure[2]. Endlich wurde von HÄLLSTRÖM[3]) die Gleichgewichtskonstante:

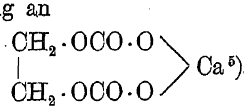
$$\frac{\text{Phloroglucin} \times a_{,}(KHCO_3)}{a_{,,}\ (\text{Phloroglucin} \cdot CO_2K)} \text{ zu } 0{,}11$$

bestimmt[4].

3. Zu diesen Möglichkeiten, die zunächst chemischer Erfahrung entstammen, tritt die zuerst theoretisch postulierte Bindung an Chlorophyll.

Auch mit der besprochenen Anlagerung hypothetischer Zwischenprodukte (Formaldehyd CH_2O als Methylen CH_2; Ameisensäure CHOOH als Formyl CHO) wäre eine partielle Reduktion verknüpft, die übrigens in allen Fällen bei Hydrolyse wieder rückgängig gemacht würde.

Schließlich wäre Esterentstehung anzuführen. Leitet man Kohlendioxyd in wässerige Lösung eines Alkohols oder eines anderen hydroxylhaltigen Körpers (z. B. Oxysäure oder Zucker) bei Gegenwart von Kalkmilch, so erhält man bei 0° eine Lösung, die beim Erwärmen (schon auf Zimmertemperatur) Calciumcarbonat ausscheidet. Man nimmt daher bei niedriger Temperatur die Existenz des Calciumsalzes eines sauren Kohlensäureesters in der Lösung an

 [5].

---

[1] Literatur und Besprechung der Reaktion bei BRUNNER: Liebig's Annalen 351 (1907) 313. Zugleich sei daran erinnert, daß Gerbstoffe wenigstens zum Teil Phenolcarbonsäuren bzw. Verbindungen derselben.

[2] DRECHSEL und in diesem Jahre wieder: BAUR [Z. physikal. Chem. 91 (1916) 75].

[3] Chem. Ber. 38 II (1905) 2288.

[4] Die Klammern bedeuten Konzentration; $a_{,}$ und $a_{,,}$ die Dissoziationsgrade.

[5] SIEGFRIED: Ergebnisse der Physiologie 9 (1910) 345. SIEGFRIED betont vornehmlich die Übereinstimmung mit der Carbaminosäurereaktion und bezeichnet die oben aufgeführte Verbindung als Äthylenglycoldicarbonsäure. Ich fasse sie als sauren Kohlensäureester des Glycols auf und habe sie demgemäß nicht den früher besprochenen Carbonsäure liefernden Anlagerungen zugerechnet.

Die Anlagerung der Kohlensäure schließt die Vorstellung einer vorausgehenden Salzbildung nicht aus. Bei SIEGFRIED's Reaktion wird das Calciumsalz gebunden und bei der Reaktion mit Phenolen Kaliumhydrocarbonat benutzt, wobei das Kaliumsalz der Oxycarbonsäure entsteht. Über den Modus der Anlagerung an Chlorophyll fehlt bislang ein Einblick, der eine diesbezügliche Stellungnahme erlaubte.

Physiologischerseits kann zurzeit nichts Belangreiches hierzu gesagt werden. Die Beobachtung, daß Stärke bei Kaliummangel schwindet, an die man allenfalls denken möchte, ist mehrdeutig und MAC CALLUM's Angaben über Lokalisation des Kaliums in der Nachbarschaft der Chloroplasten hat WEEVERS nicht bestätigen können [1]).

Eine Entscheidung zwischen all diesen Möglichkeiten, die nicht einmal den eigentlichen Reaktionsverlauf betreffen, läßt sich zurzeit nicht geben. Gründe für und wider lassen sich für jede einzelne derselben vorbringen.

Eine Stellungnahme halte ich für verfrüht, weil zunächst eine Reihe durchaus lösbarer Fragen der Entscheidung harren. Ihre Beantwortung wird zur weiteren Einengung führen und damit das Problem mehr fördern als mangelhaft begründete Spekulationen.

Ehe man versucht, das Ergebnis aus den in den vorausgehenden drei Kapiteln besprochenen Experimentaluntersuchungen zu ziehen, hat man sich das zu Eingang des zweiten Kapitels Vorgetragene ins Gedächtnis zurückzurufen, insbesondere zu vergegenwärtigen, daß man sich mit einem Wahrscheinlichkeitsbeweis zufrieden geben muß.

Unter dieser Voraussetzung ergab sich im wesentlichen folgendes:

1. Der Formaldehyd eignet sich in vitro gut zur Zuckersynthese, und die Bedingungen dieser Kondensation (Alkalien) sind gemäßigte. Die Aldehydgewinnung aus Kohlensäure ließ sich gleichfalls bewerkstelligen, bei allerdings energischerer Arbeitsweise. Doch eröffnen in dieser Hinsicht die Lichtversuche gewisse versprechende Ausblicke. Der analytische Nachweis des Formaldehydes in assimilierenden Pflanzen muß als mißlungen bezeichnet werden. Zum Zuckeraufbau durch die lebende Zelle dürfte dieser Aldehyd brauchbar gewesen sein, wurde indes darin vom Glycerin entschieden übertroffen. Letzteres war ebenso aber bei gröberer Behandlung zur künstlichen Zuckersynthese tauglich.

[1]) MAC CALLUM: Ergebnisse der Physiologie 7 (1908) 600 und 11 (1911) 627.

WEEVERS: Rec. travanx bot. Néerland. VIII (1911) 289.

Vergleiche zur Rolle des Kaliums PFEFFER 424 oder CZAPEK 792. Die an letzterer Stelle erwähnte Vorstellung MITTELSTÄDT's (K. bei der Kondensation des Formaldehydes wirksam) steht in Widerspruch mit dem Versuch BOKORNY's (S. 107/108). Die neue Mitteilung STOKLASA's [STOKLASA u. MATOUSEK: Ernährung d. Zuckerrübe (1916) 58 ff.] übrigens zum großen Teil eine Wiederholung von früher Gebrachtem, hat mich nicht veranlaßt, obige Ausführungen zu ändern.

Doch bereitet beim Glycerin die Vorstellung der Entstehung aus Kohlensäure chemisch einige Schwierigkeiten.

2. Von den Reaktionen der organischen Säuren können, sofern diese als Zwischenprodukte bei der Kohlensäurereduktion angesehen werden, nur solche Berücksichtigung finden, bei welchen eine Reduktion der Carboxylgruppe verwirklicht wird. Diese ließ sich im Laboratorium erreichen, doch dürften trotz gelegentlicher Ansätze zu besserem die benötigten Hilfsmittel zu gewaltsame gewesen sein, um eine Übertragung auf das Geschehen im Organismus zu erlauben. Für den Zuckeraufbau aus den Reduktionsprodukten (Glycolaldehyd, Formaldehyd usw.) gilt das eben Gesagte. Die analytische Untersuchung der Pflanze hat keinerlei Anhalt für die Entstehung der Säuren als Zwischenglieder der Assimilation zu liefern vermocht [1]). Zur Ernährung grüner Pflanzen waren organische Säuren, wenn man an obiger Forderung der Carboxylreduktion hier festhält, nicht verwendbar. Doch wurde früher auseinandergesetzt, weshalb diese Versuche jederzeit unzulänglich sein müssen. Die Säureumsetzungen in Fettpflanzen wie in reifenden zuckerhaltigen Früchten ergaben keine Unterstützung von LIEBIG's Hypothese.

Insbesondere für Ameisen- und Oxalsäure kann zugefügt werden, daß jene leichter aus Kohlensäure erhältlich ist als diese, sie läßt sich außerdem in Formaldehyd verwandeln. Zugunsten einer Mittelrolle der Oxalsäure kann ein stichhaltiges Argument nicht vorgetragen werden. Will man ein Bindeglied zwischen Kohlensäure und Formaldehyd annehmen, so hat die Ameisensäure die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Bezüglich des Kohlenoxydes ist das Nötige bereits gesagt. Physiologische Gründe für sein Intermediärauftreten fehlen gänzlich.

Die übrigen Einzelausgestaltungen der beiden obigen Hypothesen wurden, sofern sie heute einer experimentellen Prüfung überhaupt zugänglich sind, an verschiedenen Stellen des Textes in dieser Hinsicht beleuchtet. Es sei darauf verwiesen.

Für beachtenswert halte ich die Gedankengänge, welche mit Bindung oder Anlagerung rechnen, für die theoretische, neuerdings auch experimentelle Gründe vorgebracht werden konnten. Die oben charakterisierten Hypothesen können mit diesen derart verbunden werden, daß die angenommenen Zwischenglieder nicht frei als solche, wie sie die präparative Chemie kennt, sondern als Anlagerungsverbindungen auftreten. Also nicht Ameisensäure, sondern eine Formylverbindung, oder ein peroxydartig strukturierter Anlagerungskörper, der ähnlich zur Ameisensäure in Beziehung zu setzen wäre und aus dem durch gelinde Einwirkung (Hydrolyse) diese gewonnen werden könnte. Entsprechende

[1]) Vgl. jedoch die S. 143 Anmerk. 3 nachgetragene Arbeit STEINMANN's.

Vorstellungen ließen sich für Formaldehyd (Methylen) oder Kohlensäure (Carbonsäure) ausgestalten.

Über Salzverwertung ist das vor wenig Seiten in diesem Kapitel Gesagte einzusehen. Die Vorstellung einer Hydrocarbonätverwertung, die STOKLASA vertritt, ist unbewiesen, doch läßt sich manches zu ihren Gunsten vorbringen, daher möchte ich dieselbe einiger Aufmerksamkeit empfehlen.

Legt man sich über die so gegebene gegenseitige Abwägung der Hypothesen hinausgehend die Frage vor, welcher Grad von Wahrscheinlichkeit der plausibelsten unter ihnen unabhängig von Zeitkenntnissen und Zeitströmungen zukommt, so muß unser Nichtwissen eingestanden werden. Dabei braucht man nicht mit unbegrenzten Möglichkeiten zu rechnen, sondern zu dieser Folgerung führt einfach die Erkenntnis, daß die bisher ausgesprochenen Hypothesen im wesentlichen nur chemisch-synthetisch begründet erscheinen. Das was von physiologischen Beobachtungen dazu beigetragen werden konnte, ist geringfügig und nur in Verbindung damit von einigem Belang. Gelingt es den Fortschritten der Chemie, einen den Bedingungen in der Pflanze angemesseneren Weg vom Kohlendioxyd zu Kohlenhydrat zu finden, so werden die bestehenden Hypothesen mit einem Schlage einer neuen weichen müssen und die spärlichen Ergebnisse der physiologischen Befunde mit Formaldehyd werden diesen Wechsel nicht einen Augenblick aufhalten. Diese Gedanken führen dazu, die sämtlichen vorgetragenen Hypothesen als nur durch den augenblicklichen Wissensstand bedingte zu bezeichnen und ihre bessere Begründung zu verlangen. Zu erhoffen wage ich eine solche, wenn sie überhaupt möglich sein sollte, nur von der analytischen Untersuchung in Verbindung mit dem physiologischen Experiment, wie ich das früher ausgeführt habe.

Nachträge.

Zu Seite 45 Anmerk. 4: Nach einem Referat (Chem. C. B. 1916 I 1196) dürfte DAVIS das Gärungsverfahren bei seinen erwähnten Arbeiten benutzt haben.

Zu Seite 62 u. 65: HARTLEY [Journ. Chem. Soc. 59 (1891) 123] äußert sich bei Besprechung von HANSEN's Arbeit gleichfalls dahin, daß Wechsel der Bindung für die verschiedenen Stadien des Umsatzes wahrscheinlich sei. Er denkt dabei an sukzessive Addition von Kohlensäure, Formaldehyd und Glucose an Chlorophyll und läßt erst die Stärke als solche aus dem Verband austreten. Es gehe also die zuerst entstehende Chlorophyll-Kohlensäureverbindung durch Sauerstoffabgabe in eine entsprechende mit Aldehyd über; danach folge Zerfall und neue Anlagerung usw.

Zu Seite 86: Über assimilatorische Wirksamkeit des Ultraviolettes der Sonne hat dieser Tage URSPRUNG [Bot. Ber. 35 (1917) 47] Mitteilungen gebracht. Er gibt Stärkebildung bis herab zu λ 330 $\mu\mu$ an. Selbst, wenn dies sich vollinhaltlich bestätigt, werden meine Ausführungen nicht berührt, da auch bei URSPRUNG die weit energischere Wirkung des sichtbaren Lichtes deutlich erkennbar ist.

Zu Seite 97: Vielleicht sollte an dieser Stelle die Formaldehyd-Stärkeverbindung nicht unerwähnt bleiben. [Vgl. KAUFMANN: Chem. Ber. 50 (1917) 198, Lit.] Für einige der im Kapitel Physiologische Arbeiten gebrachten Angaben sei zugleich darauf hingewiesen, daß diese „reversibele“ Verbindung die Jodreaktion beeinflußt.

Zu Seite 147: Für Adonis vernalis teilt TREBOUX [Bot. Ber. 27 (1909) 428] Stärkebildung aus Adonit, einem fünfwertigen, fünfgliedrigen Alkohol ($CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$) mit. Strengste Spezifität für diese eine Art (natürliches Vorkommen), aber da hervorragende Tauglichkeit, charakterisierten diesen Vorgang.

Autorenregister.

Es sind nur Autoren aufgenommen, die hergehörige Ansichten vorgetragen haben oder von denen einschlägige experimentelle Befunde mitgeteilt wurden. Stellen, an welchen Gedanken zum chemischen Verlauf der Assimilation mitgeteilt wurden, sind fettgedruckt.

Sachregister.

G. Pätz'sche Buchdr. Lippert & Co. G. m. b. H., Naumburg a. d. S.